



**David Jorge Baltazar Dias**

Licenciado em Engenharia Mecânica

## **Processos de valorização energética de óleos e gorduras**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Energia e Bioenergia

Orientador: Prof. Doutora Margarida Gonçalves,

Presidente: Prof. Doutora Benilde Simões Mendes

Arguente(s): Prof. Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando

Vogal(ais): Prof. Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves

**Setembro de 2013**



**FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

# **Processos de valorização energética de óleos e gorduras**

© David Jorge Dias  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer à Professora Doutora Margarida Gonçalves, por ser a minha orientadora desta tese, onde se mostrou sempre disponível a ajudar e a encaminhar-me neste percurso até há conclusão, mesmo com o horário bastante condicionado conseguia sempre arranjar tempo para tirar dúvidas, durante os ensaios no laboratório e no tratamento e interpretação dos dados.

Gostaria de agradecer à Professora Doutora Benilde e ao Professor Doutor Nuno Lapa, que são os coordenadores do Mestrado de Energia e Bioenergia, por criarem a possibilidade de participar neste curso e pela disponibilidade para resolver problemas e ajudar e pela boa disposição que sempre mostraram ao longo do curso.

Queria agradecer aos meus colegas de turma que sempre foram muito unidos e atenciosos, estiveram sempre prontos a ajudar no que podiam e fizeram com que o mestrado fosse uma experiência boa e inesquecível, são provavelmente das melhores turmas que já tive ao longo da minha vida de estudante.

Queria agradecer aos meus pais pelo apoio, financeiro e moral, sem eles nada disto seria possível. Queria também agradecer à minha namorada, Vanessa Carregosa por todo o apoio e suporte nesta reta final da entrega da tese, sem esse apoio nunca teria conseguido.

## RESUMO

Diariamente estabelecimentos alimentares e residências despejam nas “latas de lixos”, toneladas de resíduos alimentares. Parte desses resíduos é biodegradável, como por exemplo, restos de comida. Porém existem alguns descartes que não são considerados biodegradáveis, como é o caso do óleo residual.

O processo de fritura é utilizado atualmente como o meio mais rápido e prático no preparo de comidas diversas, por este motivo o uso desse processo tem aumentado constantemente em residências e restaurantes. A consequência desse aumento do processo de fritura é o alto índice na produção de óleo residual.

O problema surge na hora de descartar o óleo residual. Geralmente o resíduo é descartado para os esgotos, causando posteriormente problemas sérios de entupimentos ou ainda acarretando uma maior complicação no processo de tratamento de esgotos. Quando são descartados no lixo normal vem a dúvida de qual será o fim desses resíduos. Quando entra em contacto com o meio ambiente causam graves impactos ambientais. O aproveitamento dos resíduos produzidos pelas sociedades através de conversões termoquímicas para a produção de combustíveis líquidos assume-se como uma solução para a problemática energética no setor dos transportes, dando igualmente uma resposta eficaz, á cada vez maior quantidade de resíduos gerados.

Este trabalho faz um apanhado geral de diversos processos existentes que têm vindo a ser investigados por universidades e instituições pelo mundo para dar resposta ao aproveitamento dos resíduos que produzimos diariamente. Será também exposto algumas empresas do ramo que produzem combustíveis amigos do ambiente há escala industrial. Ao realizar este trabalho pude concluir que muito tem-se feito para que todos os resíduos, não só os óleos sejam aproveitados através de processos de valorização, fazendo com que cada vez seja menor a quantidade de resíduos que vai parar a aterro. Mesmo no final apesar do que não dá para ser aproveitado ir lá parar ainda existe métodos através da decomposição orgânica que por sua vez vão conseguir criar um produto que tem um aproveitamento energético.

**Palavras-chave:** Pirólise, gasificação, hidrogenação, óleo vegetal, resíduos, usados

## **ABSTRACT**

Daily food establishments and residences pour in "garbage cans", tons of food waste. Part of this waste is biodegradable, such as food scraps. However, there are some discharges that are not considered biodegradable, as is the case of residual oil.

The frying process is currently used as the most practical for rapid preparation of various foods, for this reason the use of this process has increased steadily in homes and restaurants. The consequence of this increase of the frying process is the high rate in the production of residual oil.

The problem comes time to dispose of the waste oil. Usually the waste is disposed into the sewers, causing serious problems later clogging or causing a major complication in the process of sewage treatment. When are discarded in regular trash comes the question of what will be the ending of this residue. When it comes into contact with the springs cause serious environmental impacts. The recovery of waste produced by companies via thermochemical conversion for the production of liquid fuels is assumed as a solution to the energy problem in the transport sector, also giving an effective response to the increasing amount of waste generated.

This paper is an overview of several existing processes that have been investigated by universities and institutions around the world to respond to the recovery of waste we produce daily. Will also be discussed some companies in the industry to produce environmentally friendly fuels for industrial scale.

## Índice de Matéria

1.	Produção de óleos e gorduras .....	12
1.1.	Gestores de Óleos em Portugal .....	13
1.2.	Óleos usados recolhidos .....	14
1.3.	Valorização dos resíduos .....	15
1.3.1.	Saponificação .....	15
1.3.2.	Depósito em aterro .....	16
1.3.3.	Produção de biodiesel .....	18
2.	Resíduos de óleos e gorduras associados ao processo de produção ou utilização .....	18
3.	Processos de valorização energética: combustão, pirólise, liquefação, gasificação .....	19
3.1.	Combustão .....	20
3.2.	Gasificação .....	21
3.3.	Liquefação .....	21
3.3.1.	Síntese Fischer-Tropsch .....	21
3.3.2.	Reatores de Fischer-Tropsch .....	22
3.4.	Pirólise .....	23
3.4.1.	Pirólise lenta (também designada por carbonização) .....	23
3.4.2.	Pirólise rápida .....	24
3.4.3.	Pirólise instantânea (pirólise de “flash”) .....	25
3.4.4.	Pirólise sob vácuo .....	25
4.	Transesterificação catalítica de óleos e gorduras para produção de biodiesel .....	25
4.1.	Transesterificação por catálise básica .....	30
4.2.	Transesterificação por catálise ácida .....	30
4.3.	Transesterificação utilizando condições supercríticas .....	31
4.4.	Transesterificação utilizando catalisadores heterogéneos .....	31
4.5.	Transesterificação enzimática .....	32
5.	Combustão de óleos e gorduras .....	32
5.1.	Modificações de motores convencionais .....	33
5.2.	Microemulsão .....	33
6.	Hidrogenação (HVO) catalítica de óleos e gorduras .....	33
7.	Pirólise de óleos e gorduras .....	34
8.	Gasificação de óleos e gorduras .....	35
8.1.	Definição de Gasificação .....	35
8.2.	Tipos de gasificadores .....	37
8.2.1.	Gasificador de Leito Fixo .....	37
8.2.2.	Gasificador contracorrente (“Updraft”) .....	38
8.2.3.	Gasificador concorrente (“Downdraft”) .....	39
8.2.4.	Gasificador de Fluxo Cruzado (“Cross - Flow”) .....	39
8.2.5.	Gasificação em duplo estágio .....	40
8.2.6.	Gasificador de Leito Fluidizado .....	45
8.2.7.	Gasificador de Leito Fluidizado Borbulhante .....	45
8.2.8.	Gasificador de Leito Fluidizado Circulante .....	45

8.3.	Comparação entre os diferentes tipos de gasificadores .....	47
8.4.	Aplicação do gás gasificado .....	47
9.	Aplicações á escala académica .....	48
9.1.	BioEtanol .....	48
9.2.	Biodiesel .....	49
9.3.	BB-Diesel.....	49
10.	Aplicações comerciais à escala industrial .....	53
10.1.	Nesteoil.....	53
10.2.	Enerfuel da Galp energia.....	53
10.3.	IBEROL .....	54
10.4.	Prioenergy .....	55
11.	Principais Conclusões .....	56
12.	Bibliografia.....	57

## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Mercado nacional de óleos novos .....	13
Figura 1.2.1 – Óleos usados recolhidos entre 2006 e 2011 .....	14
Figura 1.2.2 – Circuito de produção, recolha e valorização de óleos alimentares usados .....	14
Figura 1.3.1 - Esquema da reação de saponificação .....	16
Figura 1.3.2 – RSU enviados para o aterro de Penafiel .....	17
Figura 1.3.3 – Processo global de produção de biodiesel .....	18
Figura 3 – Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações (Adaptado de BRIDGWATER, 2006) .....	20
Figura 3.4.2 – Esquema conceitual do processo de pirólise rápida (BRIDGWATER et al., 1999) .....	25
Figura 4.1 - Transesterificação de triglicerídeos .....	26
Figura 4.2 - Esquema da reação de transesterificação em etapas .....	26
Figura 4.3 - Fluxograma do processo de síntese de biodiesel via transesterificação química alcalina .....	28
Figura 7 – Mecanismo de decomposição térmica (pirólise) dos triglicerídeos [SCHWAB ET AL., 1988] .....	34
Figura 8.1 - Etapas da Gasificação .....	35
Figura 8.2- Reações químicas do processo de gasificação (WALDHEIM, 2005) .....	37
Figura 8.2.2 - Esquema de Gasificador contracorrente ("Updraft") (Olofsson, 2005) .....	38
Figura 8.2.3- Esquema do gasificador concorrente ("Downdraft") (Olofsson, 2005) .....	399
Figura 8.2.4- Esquema de gasificador do tipo Fluxo Cruzado ("Cross- Flow") (Olofsson, 2005) .....	40
Figura 8.2.5.1 - Gasificação em duplo estágio .....	40
Figura 8.2.5.2 - Esquema de gasificação de duplo estágio .....	41
Figura 8.2.5.3 - Esquema de um gasificador de duplo estágio (Bhattacharya) .....	42
Figura 8.2.5.4 - Gasificador de Duplo estágio da Termoquip .....	44
Figura 8.2.5.5 - Testes de análise de alcatrão no gás produzido no gasificador de Duplo estágio da Termoquip .....	44
Figura 8.2.7 - Esquema de gasificador de leito fluidizado borbulhante (Olofsson, 2005) .....	466
Figura 8.2.8 - Esquema de gasificador de leito fluidizado circulante (Olofsson, 2005) .....	466
Figura 9.3.1 – Reator de biodiesel .....	50
Figura 9.3.2 – Neutralizador de óleo .....	50



Figura 9.3.3 – Lavagem do biodiesel .....	51
Figura 9.3.4 – Pré-misturador de metóxido .....	51
Figura 9.3.5 – Recuperador de metanol.....	52
Figura 9.3.6 - Centrifuga .....	52
Figura 9.3.7 – Fabrica completa.....	52
Figura 10.1 – resíduos utilizados na refinaria.....	53
Figura 10.2 - Nova fábrica está instalada na refinaria da Galp em Sines.....	54
Figura 10.3 – Fluxo do processo da fábrica IBEROL .....	55
Figura 10.4 – Fabrica Prioenergy.....	56

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.4.1.1 – Rendimentos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise. (Adaptado de BRIDGWATER, 2003).....	23
Tabela 3.4.1.2 - Tipos de pirólise com suas respectivas condições operacionais típicas (Adaptado de BRIDGWATER, 2003).....	24
Tabela 4.1 - Comparação da transesterificação alcalina via metílica e etílica (Parente, 2003; Freitas et al., 2007) .....	27
Tabela 8.2.5 - Composição do gás gerado no gasificador de duplo estágio da Termoquip .....	43
Tabela 8.3 -.Condições operacionais dos gasificadores (Olofsson, 2005) .....	47

## **LISTAS DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS**

### **LISTA DE ABREVIATURAS**

APOGOM - Associação Portuguesa de Óleos e Gorduras Vegetais, Margarinas e Derivados

ARESP - Associação de Restauração e Similares de Portugal

ANCIP - Associação Nacional de Comerciantes e Industriais de Produtos Alimentares

APED - Associação Portuguesa de Empresas de Distribuição

RECIÓLEO - Associação Nacional dos Recolhedores de Óleos Alimentares Usados de Portugal

BDP - Associação Nacional de Produtores de Biodiesel e Transformadores de Óleos Alimentares Usados de Portugal

IPA – Inovação e projetos em Ambiente

INE – Instituto Nacional de estatística

RSU – Resíduos sólidos urbanos

GPL - Gás de petróleo liquefeito

HTU - Hidrotermal upgrading

NREL - National renewable Energy laboratory

FCT – Faculdade de ciências e tecnologias

## 1. Produção de óleos e gorduras

Os óleos alimentares usados têm nos últimos anos sido alvo de fortes debates, devido aos impactes ambientais associados ao despejo incontrolado para o meio ambiente. São as práticas inadequadas que não estão relacionadas com a produção que provocam os diversos problemas de poluição ao nível ambiental, através das redes de esgotos ou derrames no solo e meio hídricos. Quando são lançados para as águas residuais faz com que ocorra a diminuição de oxigénio presente nas águas superficiais, o que vai afetar toda a matéria orgânica biodegradável. As descargas nas redes públicas podem ainda provocar entupimentos, ou obstrução de canalizações e sistemas de drenagem de edifícios como também há corrosão das tubagens de esgotos. Outras consequências das descargas destes óleos são os problemas causados ao nível do funcionamento das ETAR's, devido a terem que tratar efluentes com maiores concentrações em CBO, CQO e SST e por consequência passar a requerem mais manutenção e limpeza. Era necessário definir uma estratégia de valorização nacional, por esse motivo surgiu o acordo voluntário de óleos alimentares usados. Este acordo veio fechar uma lacuna que existia no sistema de recolha e valorização desde tipo de resíduos, este acordo tem diversos parceiros nesta área, (APOGOM Associação Portuguesa de Óleos e Gorduras Vegetais, Margarinas e Derivados, a ARESP – Associação de Restauração ANCIP - Associação Nacional de Comerciantes e Industriais de Produtos Alimentares, a APED - Associação Portuguesa de Empresas de Distribuição), os recolhedores (representados pela RECIÓLEO - Associação Nacional dos Recolhedores de Óleos Alimentares Usados de Portugal) e os produtores de biodiesel (representados pela BDP Associação Nacional de Produtores de Biodiesel e Transformadores de Óleos Alimentares Usados de Portugal).

A produção de óleos alimentares vegetais cresceu de 70 milhões de toneladas em 1997 para 90 milhões de toneladas em 2001. Os principais grupos de óleos existentes são os seguintes:

- Grupo do ácido láurico (C12): óleos relativamente saturados com índices de iodo entre 5 e 30 (ex.: óleo de coco);
- Grupo do ácido palmítico (C16): óleos igualmente saturados (ex.: óleo de palma);
- Grupo do ácido oleico (C18:1): óleos insaturados com índices de iodo entre 80 e 110 (ex.: azeite, amendoim, colza);
- Grupo do ácido linoleico (C18:2): óleos insaturados com índices de iodios superiores a 110 (ex.: óleos de girassol, soja e algodão).

De acordo com um estudo elaborado em 2004 pelo IPA – Inovação e Projectos em Ambiente, estima-se que sejam consumidas cerca de 193.301 ton/ano no território nacional que vão originar aproximadamente 88.336 ton/ano de óleos usados. Num outro estudo do INE – Instituto Nacional de Estatística era referido que os óleos usados das indústrias eram aproximadamente 540ton/ano, estes seriam recolhidos e valorizados, ao contrário do óleos ao canal HORECA (cerca de 39.508 ton/ano) e ao setor doméstico (48.288 ton/ano) onde a

valorização era muito reduzida. Atualmente existe em Portugal empresas de gestão de óleos, entre elas a Sogilub.

### 1.1. Gestores de Óleos em Portugal

O SIGOU é responsável pela gestão de óleos usados gerados em Portugal, os quais têm origem nos lubrificantes novos colocados no mercado nacional, onde se incluem diversos tipos de óleos e massas lubrificantes.

Os óleos lubrificantes novos podem classificar-se em dois tipos:

- Óleos novos que são apenas parcialmente consumidos nas aplicações e equipamentos em que são habitualmente utilizados, e que geram óleos usados.
- Óleos e massas lubrificantes que, em função das suas características e das aplicações e equipamentos em que são habitualmente utilizados, não geram óleos usados.

Em 2011, de acordo com as declarações efetuadas pelos PrON aderentes, foram declaradas à SOGILUB um total de 84.010 toneladas de óleos e massas lubrificantes colocadas no mercado nacional, entre o Continente e as Regiões Autónomas dos Açores e da Madeira, tal como apresenta a figura 1.1 [<http://www.sogilub.pt/>].

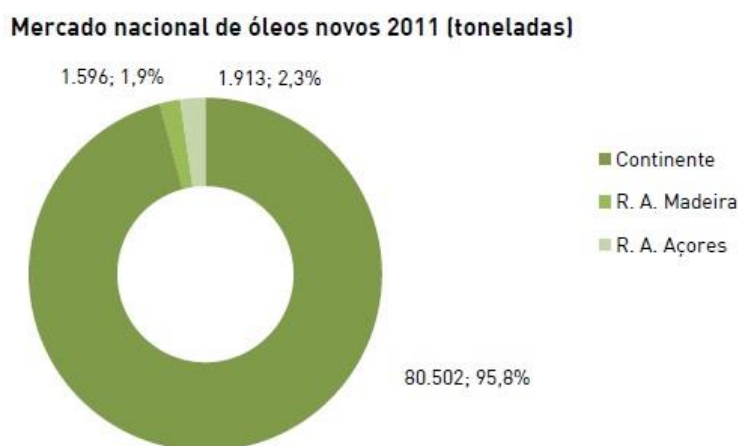


Figura 1.1 - Mercado nacional de óleos novos "<http://www.sogilub.pt/> "

A gestão do SIGOU envolve a coordenação de diversos agentes que asseguram a recolha dos óleos usados junto dos produtores, o transporte para unidades de armazenagem intermédio ou diretamente para unidades de tratamento, o tratamento e a valorização através de regeneração em novos óleos base, por reciclagem ou por valorização energética.

## 1.2. Óleos usados recolhidos

Em 2011, a SOGILUB recolheu um total de 28.024 toneladas de óleos usados, como mostra a figura 1.2.1. Verificando-se uma redução de 6,9% em relação às quantidades recolhidas no ano de 2010.

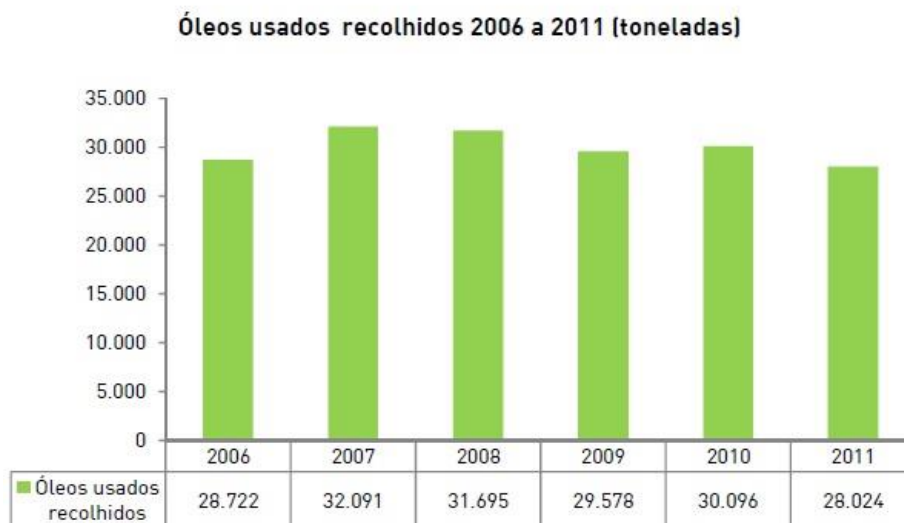


Figura 1.2.1 - Óleos usados recolhidos entre 2006 e 2011

Para este resultado admite-se que tenham contribuído dois fatores: a quebra no mercado de óleos novos e a redução da quantidade de óleos usados, efetivamente gerados e passíveis de serem recolhidos.

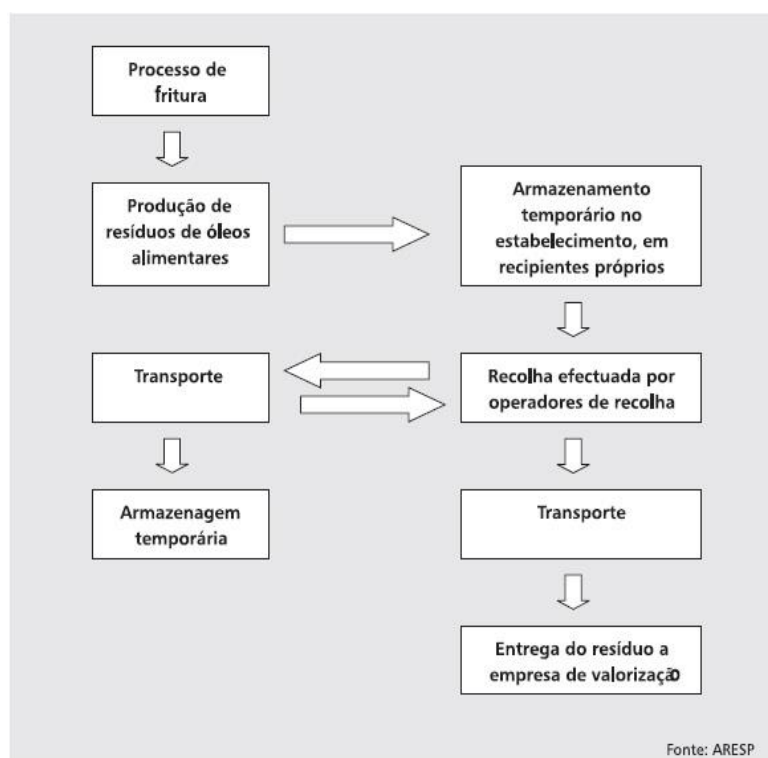


Figura 1.2.2 – Circuito de produção, recolha e valorização de óleos alimentares usados (ARESP)

Em todo este circuito, como está representado na figura 1.2.2, é de extrema importância os recolhedores, uma vez que são fundamentais no encaminhamento deste tipo de resíduos para as unidades de valorização. Em alguns casos os operadores procedem ao tratamento prévio dos resíduos nas suas próprias instalações, através de processos de filtragem, centrifugação e armazenagem. Nestes casos, nas operações de armazenamento, tratamento e valorização é necessário uma autorização prévia junto da entidade competente. Normalmente, as empresas de valorização são na maioria indústrias associadas à indústria química e de lubrificantes, empresas de produção de biodiesel ou saponificação.

Normalmente, os óleos alimentares usados são usados no fabrico de sabão, mas também algumas vezes na indústria química e de lubrificantes. A grande vantagem neste tipo de valorização é poder-se poupar na matéria-prima, o que faz com que tenha um impacto ao nível económico e ambiental. Atualmente cada vez mais os resíduos têm vindo a ser utilizados na produção de biodiesel.

### **1.3. Valorização dos resíduos**

#### **1.3.1. Saponificação**

Os óleos e as gorduras utilizadas dependem muito da sua origem (animal ou vegetal). De um modo geral, as cadeias de carbono nos ácidos gordos variam entre 4 a 22. Podem ser saturados, monoinsaturados ou polinsaturados, dependendo do número de ligações duplas na cadeia alquila.

Todavia, após a sua utilização para a confeção de alimentos por fritura, são adicionados aos óleos uma série de elementos que vêm alterar as suas características, nomeadamente:

- Partículas em suspensão (exemplo: pão ralado, peles, ovo, etc.)
- Quando o aquecimento é muito intenso (acima de 250 °C), o óleo começa a queimar apresentando fumos, fuligens e cinzas em suspensão que lhe conferem uma cor escura.

##### **1.3.1.1. Reação de saponificação**

Qualquer reação de um material gordo insolúvel (nomeadamente ácidos gordos) com uma base do tipo (MOH), pode resultar numa reação de saponificação. Se o radical metálico (M) for sódio, potássio ou mesmo amónia, formam sabões solúveis em água.

Deste modo, na reação de saponificação ocorre a hidrólise dos triglicerídeos (mas também podemos ter ácidos gordos livres) na presença de uma base forte (neste projeto KOH), resultando a formação do sabão como produto principal e também como subproduto da reação o glicerol (figura 1.3.1).

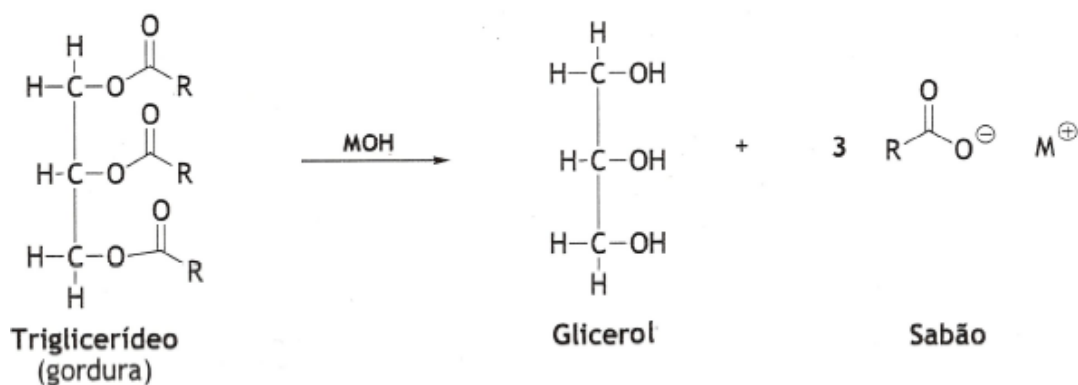


Figura 1.3.1 - Esquema da reação de saponificação

Apesar da reação de saponificação ser apresentada como uma única reação, a verdade é que ocorrem dois passos distintos. O primeiro passo pressupõe a quebra de ligações da molécula de triglicerídeos pela hidrólise alcalina; dessa quebra resulta a formação do álcool (glicerol) e a porção de ácido gordo da molécula forma finalmente um sal pela presença de KOH em solução, [Neto, Odene G., Pino, José C].

### 1.3.2. Depósito em aterro

Apesar de muito aproveitamento dos resíduos hoje em dia ainda muito vai parar a aterros. O depósito em aterro é uma instalação de eliminação de resíduos através da sua deposição acima ou abaixo da superfície natural, é a opção de eliminação de resíduos mais simples e menos dispendiosa em termos económicos e energéticos, no entanto o seu custo ambiental é elevado, com riscos ao nível de lixiviação de metais pesados e toxinas nos lençóis freáticos, e da formação de gases tóxicos e explosivos [Turner *et al.*, 2002]. A sua utilização tende a diminuir, devido aos seus riscos, oposição das populações locais e à necessidade de elevadas quantidades de terrenos para a sua localização, como mostra a figura 1.3.2.



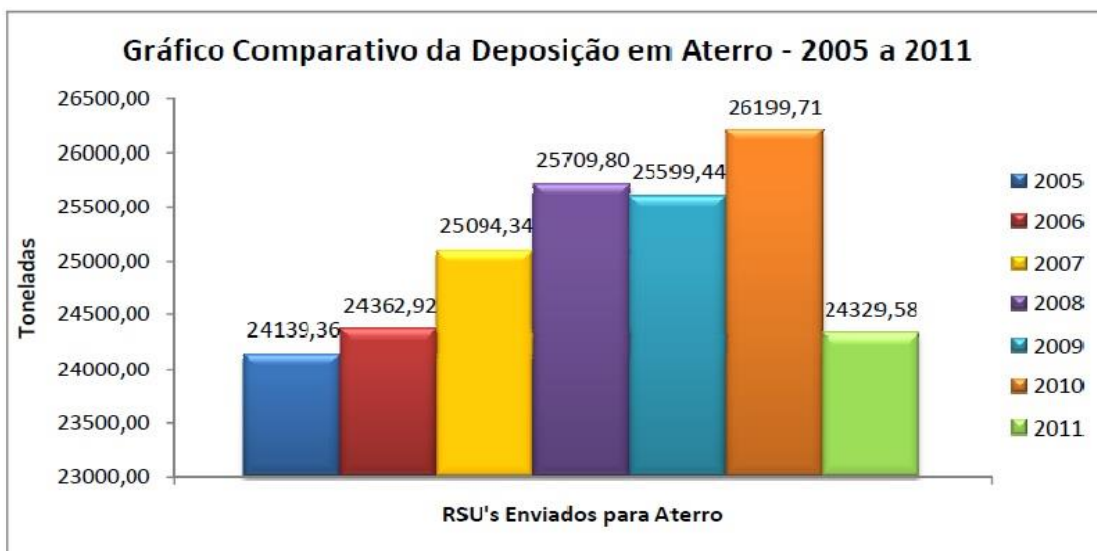


Figura 1.3.2 – RSU enviados para o aterro de Penafiel.

Como podemos observar houve sempre um aumento constante dos Resíduos enviados para aterro, mas em 2011 desceu bastante [<http://www.cm-penafiel.pt/VSD/Penafiel/vPT/Publica/AccaoMunicipal/Ambiente/Dados+Estatísticos/>]. No geral, em 2011 a produção de RSU por habitante, em Portugal Continental, foi de 487 Kg por cada habitante, o equivalente a 1,3 Kg produzido por cada pessoa diariamente (diminuição de 6% relativamente ao ano anterior), valor inferior à média europeia de 510 Kg/hab.ano [<http://sniamb.apambiente.pt/docs/REA/rea2012.pdf>] O depósito em aterro foi o destino final de 58% dos RSU produzidos em Portugal continental no ano de 2011, seguindo-se a incineração com recuperação de energia (20%), reciclagem com um valor na ordem dos 14% e, por fim, a valorização orgânica; 9% [<http://sniamb.apambiente.pt/docs/REA/rea2012.pdf>]. Uma outra solução para a problemática dos resíduos, passa pela recuperação de parte da sua energia intrínseca, através de tecnologias de conversão termoquímicas [<http://sniamb.apambiente.pt/docs/REA/rea2012.pdf>].

### 1.3.3. Produção de biodiesel

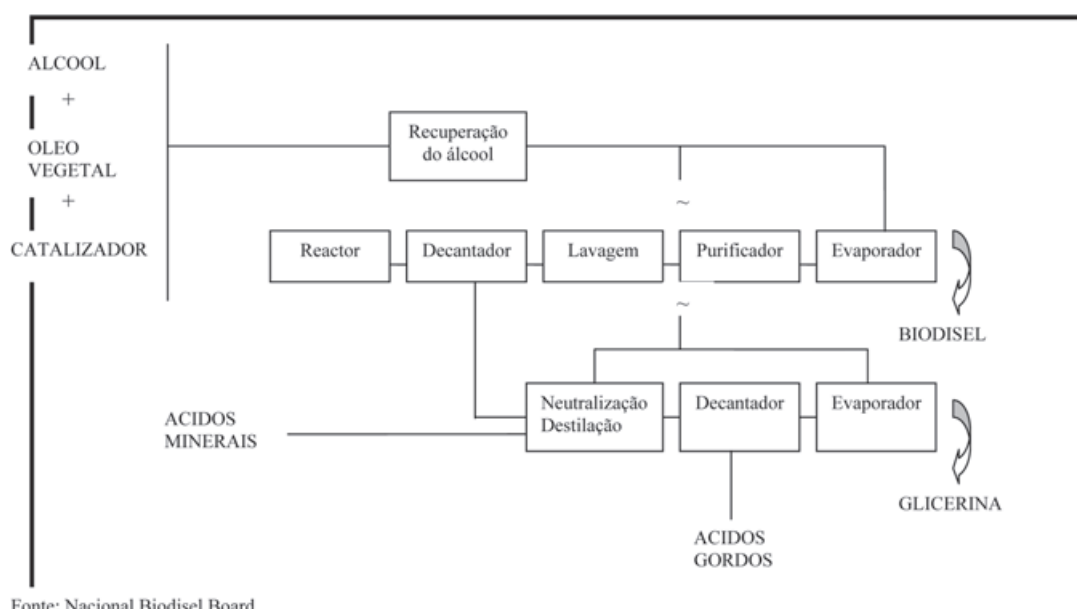


Figura 1.3.3 – Processo global de produção de biodiesel (Nacional biodiesel board)

Na figura acima está representado o processo global de produção de biodiesel. O óleo vegetal usado reage com um álcool “normalmente metanol”, na presença de um catalisador para produzir glicerina e biodiesel. Nesta reação o metanol encontra-se sempre em excesso para que haja uma conversão de forma rápida e o catalisador normalmente utilizado é hidróxido de sódio ou de potássio que é previamente misturado com o metanol. O subproduto resultante (aglicerina) pode ser aproveitado em indústrias farmacêuticas e cosméticas. O biodiesel é a maneira de designar um combustível alternativo que não contém compostos aromáticos e enxofre. O Biodiesel pode ser utilizado juntamente com qualquer percentagem de gasóleo.

## 2. Resíduos de óleos e gorduras associados ao processo de produção ou utilização

Biomassa é matéria orgânica, de origem animal e vegetal. Esta matéria pode ser usada para obtenção de energia. A biomassa vegetal é uma forma indireta de energia solar, é energia química convertida através da fotossíntese.

Existe dois tipos principais de constituintes da biomassa: Materiais orgânicos de baixa estabilidade tais como proteínas, polissacarídeos simples, amido, hidrocarbonetos, lípidos, entre outros.

A outra é materiais lignocelulosicos (celulose, hemicelulose e lignina) (Heikkinen et al. 2004).

Existe vários tipos de biomassa:

- Resíduos agrícolas (colheitas, alimentos e animais)
- Madeira e derivados
- Plantas marítimas

- Resíduos provenientes de indústrias e municípios

Cada vez há mais tendência para se usar resíduos como combustíveis renováveis. Devido à sua origem ser orgânica, alguns combustíveis são chamados biomassa, embora alguns não tenham componentes naturais, como por exemplo os resíduos industriais, resíduos sólidos urbanos entre outros (Pronobis 2006).

Além de haver uma fração sólida, existe também a fração de lodo separada por centrifugação, que é uma etapa posterior à obtenção do lodo e gordura líquida. Tanto o lodo como a gordura podem ser usadas em combustão direta, o que faz com que seja uma fonte renovável com custos relativamente baixos comparado aos combustíveis primários e tem a vantagem de contribuir para a diminuição de impactos ambientais.

Hoje em dia há um grande uso de lodos industriais e de esgotos municipais para a agricultura, para fins florestais e de recuperação da fertilização dos campos, em campos com um enorme potencial (Embrapa 2007).

### **3. Processos de valorização energética: combustão, pirólise, liquefação, gasificação**

Para haver uma valorização a biomassa precisa ser convertida para combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos que serão usados para gerar eletricidade, fornecer calor ou para mover automóveis. A conversão é feita por processos termoquímicos, bioquímicos e mecânicos. Alguns dos processos de conversão são através da combustão, pirólise, gasificação e liquefação como mostra na figura 3. Nos processos bioquímicos temos a fermentação, que converte açúcar em etanol, e a digestão anaeróbica que serve para produzir biogás. Os processos mecânicos não são considerados de conversão de energia porque não alteram o estado da biomassa, exemplos desses processos são os compactadores de resíduos em forma de peletes, ou extração do óleo através de uma prensa (Bridgwater, 2006).

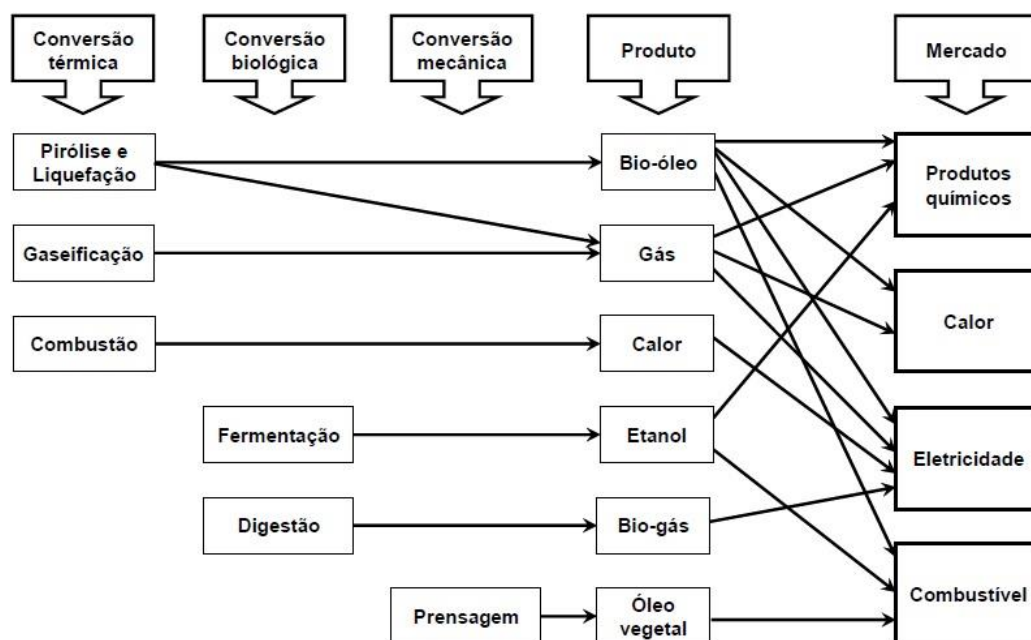


Figura 3 – Processos de conversão de biomassa, produtos e aplicações (Adaptado de BRIDGWATER, 2006).

### 3.1. Combustão

A combustão de biomassa normalmente é utilizada para a produção de calor para aquecimento de residências, ou para produzir vapor através de caldeiras para fazer movimentar turbinas de geradores para produzir eletricidade. A eficiência dos geradores para produzir eletricidade é baixa, cerca de 15% para plantas pequenas e 30% para maiores, mas o custo é competitivo quando são usados resíduos. Normalmente a combustão direta de resíduos é utilizada nos refugos, ou resíduos rejeitados, podendo os mesmos também ser encaminhados para aterro. A combustão direta dá-se em meio aeróbio e pode utilizar biomassa, resíduos ou ambos. Quando se trata da combustão de biomassa, é dividida três diferentes fases; aquecimento/secagem, pirólise/desvolatilização e combustão. Na fase de aquecimento/secagem o conteúdo de água é evaporado, na segunda fase a biomassa é degradada termicamente em gases voláteis (gases leves e hidrocarbonetos leves e pesados) e carvão vegetal, na última fase, que tem lugar a cerca de 400°C, ocorre a de combustão dos gases formados e do carvão remanescente.

Um dos maiores problemas são as emissões de monóxido de carbono derivado da queima incompleta e as cinzas. Estas tecnologias são muito utilizadas com sucesso na europa e na américa do norte, onde geralmente são utilizados resíduos agrícolas, industriais e florestais (Bridwater,2003). Outro bom exemplo é o brasil, onde fazem a queima do bagaço da cana-de-açúcar e do licor negro que é um resíduo da indústria de papel e celulose (Bajay et al.,2005).

### 3.2. Gasificação

A gasificação é um processo em que um sólido ou líquido a base de carbono, “biomassa, carvão, bio-óleo ou gás-óleo reage com o ar, oxigénio puro ou vapor, produzindo um gás que contém monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, hidrogénio e nitrogénio. A gasificação é composta por diversas etapas: secagem, pirólise, vapores do alcatrão e carvão, e gasificação ou oxidação parcial do carvão, alcatrão e gases gerados na pirólise. A gasificação com o ar produz um gás com baixo poder calorífico (5MJ/m<sup>3</sup>), devido à diluição com o nitrogénio, este pode ser queimado em turbinas ou caldeiras para gerar eletricidade. A gasificação com oxigénio puro produz um gás com poder calorífico médio entre 10 a 20MJ/m<sup>3</sup>, respectivamente. Esse gás é mais adequado para produzir combustíveis líquidos, via síntese de Fischer-tropsch. A nível industrial têm tido algum sucesso, mas os seus custos ainda são elevados quando comparados com a energia produzida a partir dos combustíveis tradicionais. É importante incorporar o processo de gasificação com outros processos para se tornar economicamente viável, um bom exemplo é integrar numa biorefinaria (Bridgwater, 2003).

### 3.3. Liquefação

A Liquefação é a transformação da biomassa em produtos líquidos através de um processo em altas pressões (50-200atm) e temperaturas entre os 250 e os 450°C. Na Liquefação o solvente normalmente utilizado é água (liquefação hidrotérmica), mas podem ser empregues outros solventes tais como álcoois, óleo creosoto, etileno glicol e fenóis. O bio-óleo obtido possui um menor teor de oxigénio que o bio-óleo oriundo da pirólise, mas possui uma viscosidade maior. Existe um processo chamado de HTU (“hidrotermal upgrading”) foi desenvolvido pela Shell, mas tem sido questionada por haver dúvidas se esta tecnologia será facilmente comercializada (Huber et al. 2006). Existe dois tipos de liquefação, a direta e a indireta. A liquefação direta ocorre numa única etapa, a temperatura e pressão elevadas, formando-se espécies intermédias que podem ser estabilizados por hidrogénio. Neste processo, é vantajoso a presença de catalisador ou solvente, podendo este ser o fornecedor de hidrogénio ao sistema. A liquefação indireta é um processo mais complexo, no qual se obtém gás de síntese, que vai formar combustíveis líquidos pela síntese de metanol (com posterior conversão em gasolina), ou pela reação de Fischer-Tropsch (**CYTED** Ciencia y tecnologia para el desarrollo *Depuración de efluentes e incineradoras de residuos*. Red V. C. – catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental).

#### 3.3.1. Síntese Fischer-Tropsch

A síntese Fischer-Tropsch é utilizada para produzir combustíveis sintéticos desde 1930. O processo foi desenvolvido pelo Prof. Franz Fischer and Dr. Hans Tropsch durante a segunda guerra mundial e tem sido utilizado desde então para produzir combustíveis em regiões onde os combustíveis derivados do petróleo não são permitidos devido a razões político-económicas. O preço crescente do petróleo e as preocupações ambientais despertaram novamente o interesse

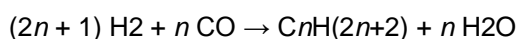
em combustíveis de Fischer-Tropsch (**Cragnell, J., Green, K., Holmberg, A., Karlsson, M. e Mönegård-Jakobsson, N. (2009)**).

No processo de síntese de Fischer-Tropsch, o hidrogénio e monóxido de carbono do gás de síntese reagem com auxílio de catalisadores para formarem cadeias de hidrocarbonetos de vários comprimentos, incluindo GPL, nafta, parafinas, monómeros, gasolina, diesel etileno, propileno, butileno e etano. Os catalisadores utilizados são normalmente à base de ferro ou cobalto. A reação ocorre a pressões de cerca de 20 -40 bar e a temperaturas na ordem dos 200 -250°C ou 300-350°C. Os catalisadores de ferro são geralmente usados a temperaturas mais elevadas para a produção de olefinas para gasolinas leves. Os catalisadores de cobalto são utilizados a temperaturas menores para a produção de cadeias longas de hidrocarbonetos 40 para a produção de diesel. Ambos os catalisadores podem ser utilizados em vários tipos de reator.

Os principais requisitos do gás de síntese para o processo de Fischer-Tropsch são o rácio correto de H<sub>2</sub>/CO, baixo conteúdo de enxofre (10-100 ppb), o enxofre inibe a atividade dos catalisadores e reduz o seu tempo de vida), remoção de alcatrões, proporções baixas de gases não reativos como metano e azoto.

A indústria Choren, uma das líderes no desenvolvimento de combustíveis líquidos a partir de biomassa através do processo Fischer-Tropsch e estima que a escala mínima de produção, para uma fábrica que utiliza o processo Fischer-Tropsch na produção de biocombustíveis, corresponde ao processamento de 1,500 toneladas por dia de biomassa, equivalente à produção 100,000 toneladas por ano de biocombustível. No entanto existem em desenvolvimento tecnologias que permitirão a redução desta escala de produção (**California Air Resources Board. (2009)**).

A produção de diesel através do processo de Fischer-Tropsch começa passando o gás de síntese por um reator de Fischer-Tropsch onde é convertido em cadeias longas de hidrocarbonetos usando um catalisador. Os hidrocarbonetos são então separados e encaminhados para um processo de otimização onde o Fischer-Tropsch diesel é produzido. A típica reação química no processo de Fischer-Tropsch é a seguinte:



A fração “C<sub>n</sub>H<sub>(2n+2)</sub>” corresponde aos hidrocarbonetos formados.

### **3.3.2. Reatores de Fischer-Tropsch**

O componente principal no processo de Fischer-Tropsch são os reatores Fischer-Tropsch. Estes reatores são altamente exotérmicos e existem duas classes principais de reatores

usados para produção de combustíveis Fischer-Tropsch, o reator multitubular de leito fixo e o reator de leito fluidizado. O reator de leito fluidizado pode ser ainda subcategorizado em reator de leito fluidizado circulante, reator de leito fluidizado fixo e reator de leito borbulhante com fase de “lamas”. O reator multitubular de leito fixo e o reator de leito borbulhante com fase de “lama” são de interesse principal, visto estarem otimizados para a produção de Fischer-Tropsch diesel (Clark, J., Li, Q., Lilik, G., Reed, N. e Wang, C. (2007). “Novel Design of an Integrated Pulp Mill Biorefinery for the Production of Biofuels for Transportation” EGEE 580).

### 3.4. Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica na ausência de oxigênio. Na pirólise da biomassa podemos produzir gás, líquido e sólido. O gás é composto de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves. Quando o produto é líquido é chamado de bio-óleo e quando é sólido é chamado de carvão vegetal. Existe vários tipos de pirólise vai depender das condições utilizadas nesse processo.

#### 3.4.1. Pirólise lenta (também designada por carbonização)

Nesta pirólise utilizam-se baixas velocidades de aquecimento (menores que 2°C/s), baixas temperaturas (menores que 500°C) e tempos de residência dos produtos elevados (gás: maiores que 5s e sólidos: podem ser minutos, horas ou até dias). Tem como objetivo a maximização do resíduo carbonoso (sólidos) como por exemplo na produção clássica de carvão vegetal a partir da biomassa vegetal, devido à lenta volatilização do combustível, bem como às reações secundárias de coqueificação e polimerização dos produtos primários mais voláteis (O. Onay e O. M. Kockar, “Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed”, Renewable Energy, 28 (2003)). Na tabela 3.4.1.1 e 3.4.1.2 mostra os diferentes tipos e condições no processo de pirólise (Bridgwater.2003).

Processo	Condições operacionais	Líquido (%p/p)	Sólido (%p/p)	Gás (%p/p)
Pirólise lenta (Carbonização)	Temperatura baixa ~ 400°C Tempo de residência - horas/dias	30	35	35
Pirólise rápida	Temperatura moderada ~ 500°C Tempo de residência dos vapores baixo ~ 1s	75	12	13
Pirólise tipo Gaseificação	Temperatura elevada ~ 800°C Tempo de residência dos vapores longo	5	10	85

Tabela 3.4.1.1 – Rendimentos típicos obtidos para diversos tipos de pirólise. (Adaptado de BRIDGWATER, 2003)

Processo	Tempo de residência	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento	Produto principal
Pirólise lenta (Carbonização)	horas/dias	300-500	Muito baixa	Carvão vegetal
Pirólise convencional	5-30min	400-600	Baixa	Bio-óleo, Carvão e gases
Pirólise rápida	0,5 – 5s	400-650	Alta	Bio-óleo
Pirólise flash				
- Líquidos	< 1s	400-650	Alta	Bio-óleo
- Gases	< 1s	> 650	Alta	Químicos e gás comb.
Ultra-rápida	< 0,5s	1000	Muito alta	Químicos e gás comb.

*Tabela 3.4.1.2 - Tipos de pirólise com suas respectivas condições operacionais típicas (Adaptado de BRIDGWATER, 2003).*

### 3.4.2. Pirólise rápida

A pirólise rápida para produção de líquidos é bastante atrativa, uma vez que o líquido de maior densidade, pode ser transportado, estocado e manuseado com maior facilidade e menor custo que a biomassa sólida de menor densidade.

Utilizam-se elevadas velocidades de aquecimento (10 a 200°C/s), baixos tempos de residência (gás: entre 0,5 a 2s) e temperaturas moderadas (cerca de 600°C). Os vapores formados são rapidamente arrefecidos para condensarem, com o objetivo de maximizar a fração líquida dos produtos. É utilizada, por exemplo, na produção de bio-óleo a partir de biomassa vegetal [O. Onay e O. M. Kockar, “Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed”, Renewable Energy, 28 (2003)]. O processo de pirólise rápida é constituído por uma etapa de secagem da biomassa, tipicamente para menos de 10% de humidade, para que haja menos água possível no produto líquido, moagem da biomassa para obter tamanho de partículas suficientemente pequeno, em torno de 2mm para leito fluidizado, reação de pirólise, separação do carvão dos gases e vapores e condensação rápida dos vapores e coleta do bio-óleo. A Figura 3.4.2 ilustra um esquema conceitual do processo de pirólise rápida (BRIDGWATER, 1999; 2004).



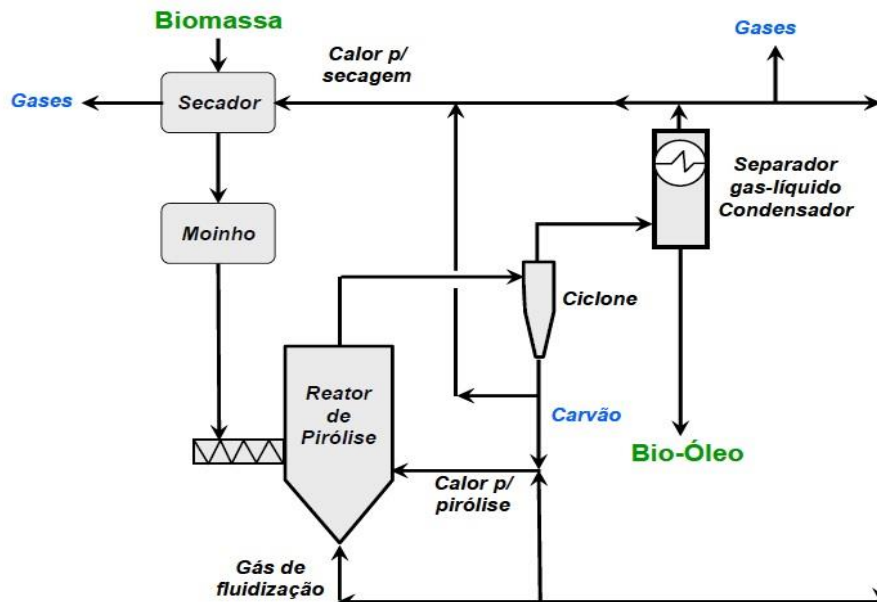


Figura 3.4.2 – Esquema conceitual do processo de pirólise rápida (BRIDGWATER et al.,1999).

### 3.4.3. Pirólise instantânea (pirólise de “flash”)

As velocidades de aquecimento são ainda mais elevadas (maiores que 1000°C/s), e os tempos de residência ainda menores (dos sólidos, menores que 1 segundo) através da utilização de partículas muito pequenas do material a pirolisar, de modo a maximizar a transferência de calor (Bridgwater 2007).

### 3.4.4. Pirólise sob vácuo

O material orgânico é aquecido sob vácuo com o intuito de reduzir o ponto de ebulição e evitar reações químicas adversas. É usado em química orgânica como meio de síntese. Na chamada termólise de vácuo de *flash* o tempo de residência do substrato à temperatura de trabalho é reduzido tanto quanto possível também para minimizar reações secundárias adversas.

Tem havido muitas tecnologias de pirólise rápida a serem comercializadas, onde os principais fabricantes são Ensyn, BTG, Dynomative, etc...(Czernik et al., 2004). Maioritariamente as pesquisas neste campo são feitas em universidades e centros de pesquisa no mundo, alguns exemplos são a Universidade de Iowa e National renewable Energy laboratory (NREL) nos EUA, RTI no Canada, IWC na Alemanha, VTT na Finlândia e Aston university no Reino Unido, etc...(Bridgwater 2007).

## 4. Transesterificação catalítica de óleos e gorduras para produção de biodiesel

A Transesterificação é uma reação química que consiste na conversão do óleo ou gordura nos esteres metílicos ou etílicos gordos que constituem o biodiesel.

A transesterificação de óleos vegetais e gorduras é composto por três reações, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários, como podemos ver na figura 4.1.

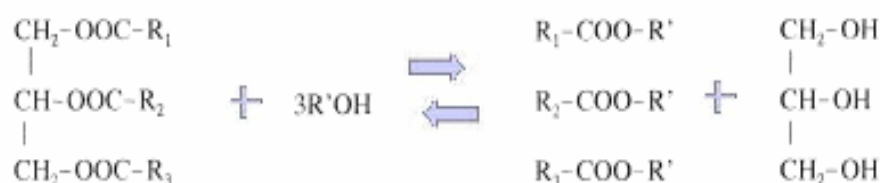


Figura 4.1 - Transesterificação de triglicerídeos

Na reação, são necessários 3 moles de álcool por cada mol de triglicerídeo. Na prática, deve-se exceder no álcool de modo a aumentar o rendimento de conversão em esteres (princípio de le chatelier) e permitir a separação do glicerol formado [MA, 1999].

Deve-se ter em conta que apesar de ser necessário uma quantidade suficiente de metanol presente, durante a transesterificação para quebrar as ligações glicerina – ácidos gordos, deve-se evitar o excesso porque aumentando a razão molar metanol/ óleo acima de 6:1, o processo de separação do éster é mais complexo, o que faz com que aumente os custos de produção [sharma et al. 2008]. Para a obtenção do biodiesel a reação de transesterificação é a apresentada na figura 4.2 desta forma á obtenção do biodiesel na rota metílica.

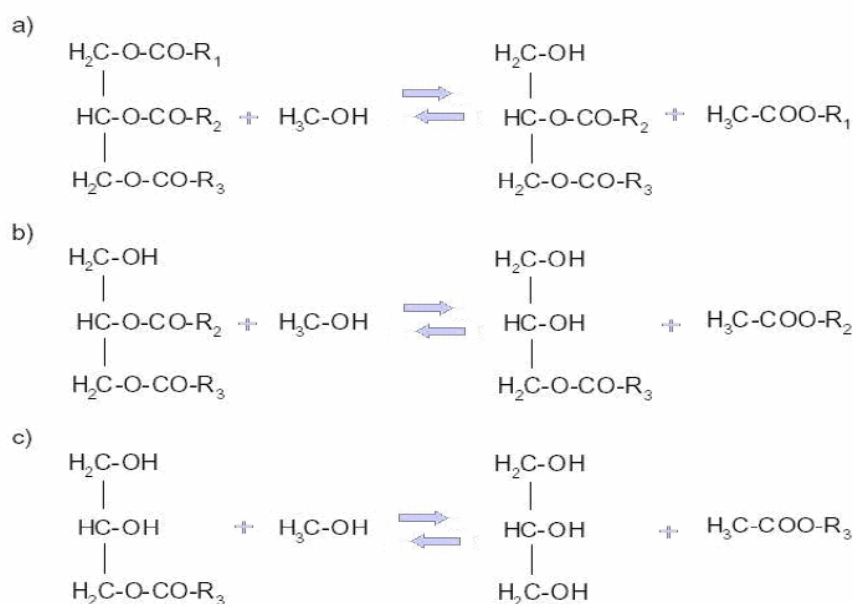


Figura 4.2 - Esquema da reação de transesterificação em etapas

A reação de transesterificação sofre variações causadas pelo tipo de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de álcool, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, temperatura e tempo que dura a reação. Os álcoois simples como o metanol, etanol, propanol, álcool amílico e butanol podem ser utilizados na transesterificação [DANTAS, 2006]. O metanol e etanol são mais utilizados, dentro destes dois o mais utilizado é o etanol por ser mais barato [Sharma et al 2008] e por razões relacionadas com o processo, sendo que os esteres (etílicos ou metílicos) têm características físico-químicas muito similares ao óleo diesel. A tabela 3 corresponde a uma síntese de comparação entre a transesterificação usual via metílica e etílica.

<b>Condições usuais médias</b>	<b>Vias alcoólicas utilizadas</b>	
	<b>metílica</b>	<b>etílica</b>
<b>Quant. de álcool necessário por 1000 l de B100 produzido</b>	90 kg	130 kg
<b>Preço médio do álcool</b>	baixo	elevado
<b>Temperatura de reacção</b>	60°C	85°C
<b>Tempo de reacção</b>	45 min	90 min
<b>Propriedades usuais</b>		
<b>Conversão de óleo para B100</b>	97,5%	94,3%
<b>Glicerina total no B100</b>	0,87%	1,4%
<b>Viscosidade, a 40°C</b>	3,9 a 5,6	7,2% superior ao éster metílico
<b>Separação da glicerina</b>	- complexa	+ complexa
<b>Potência em comparação com o diesel</b>	2,5% menor	4% menor
<b>Consumo em relação ao diesel</b>	10% maior	12% maior

*Tabela 4.1 - Comparação da transesterificação alcalina via metílica e etílica (Parente, 2003; Freitas et al., 2007)*

O processo mais usualmente empregue na produção do biodiesel está sinteticamente representado no fluxograma da figura 4.3.

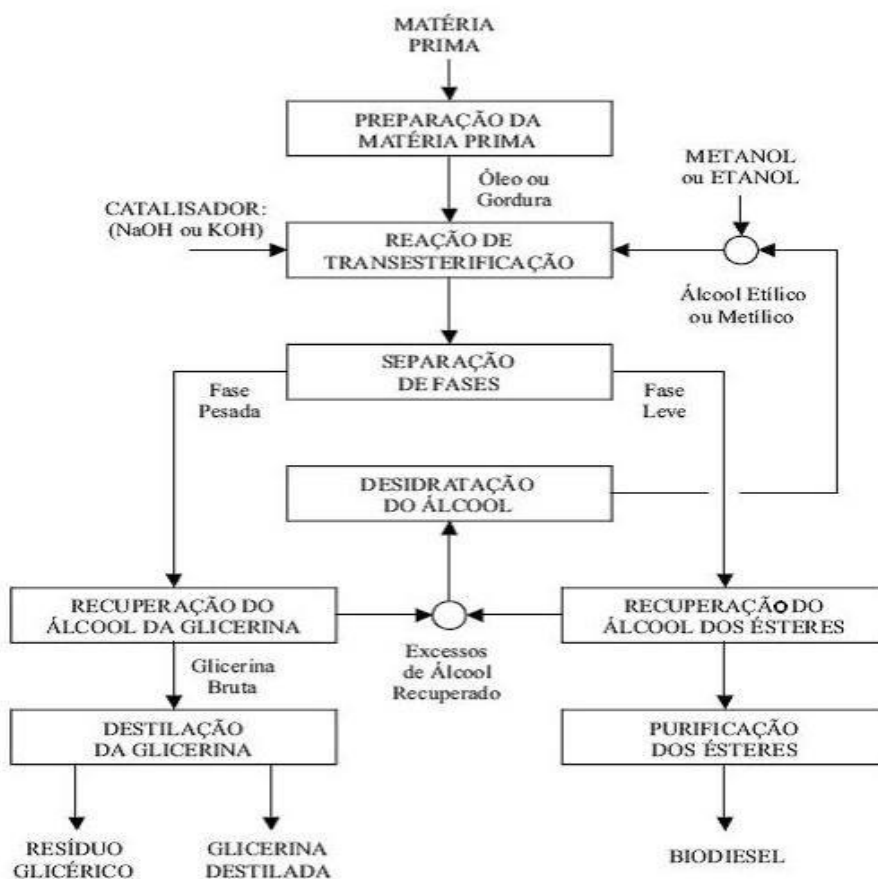


Figura 4.3 - Fluxograma do processo de síntese de biodiesel via transesterificação química alcalina

A primeira etapa consiste na preparação da matéria-prima, mais concretamente do óleo ou da gordura, que deverá ser processada de forma a que esteja nas melhores condições para a reação de transesterificação, para assim alcançar a maior taxa de conversão possível. A matéria-prima deverá ter teores reduzidos de água e acidez. A água promove reações de hidrólise, causando a saponificação em condições alcalinas, produzindo-se sabões. A saponificação não só consome o catalisador, mas também causa a formação de emulsões, as quais criam dificuldade na separação e purificação do biodiesel (Zhang *et al.*, 2003). Em relação à acidez, esta deverá ser mínima pois consome catalisador, caso este seja alcalino, promovendo igualmente reações de saponificação. No que concerne, ainda, à água, tanto o catalisador como o álcool necessitam de ser anidros (<0,1% de humidade). (Zhang *et al.*, 2003) As formas de abaixar a acidez vão desde a neutralização e lavagem, passando pela destilação dos ácidos gordos ou o uso de esterificação prévia com uso de catalisadores ácidos, o que garante o máximo de uso da matéria oleosa.

A segunda etapa do processo é conhecida como etapa de conversão e consiste na reação de transesterificação, na qual ocorre a transformação dos óleos e gorduras em ésteres, constituintes

do biodiesel. A fim de maximizar todo o processo usam-se condições reacionais apropriadas e, normalmente, o uso de catalisadores é empregue, para acelerar a alcoolize.

A terceira etapa, é onde ocorre a separação de fases. Obtendo-se os ésteres a partir da fase leve, cuja purificação ocorre por um processo de lavagem, seguida de centrifugação e desumidificação, resultando no produto conhecido por biodiesel. Este deve obedecer às normas estabelecidas para o biodiesel como combustível. O subproduto da reação de transesterificação é o glicerol, também designado por glicerina. O glicerol bruto obtido a partir da fase mais densa, é submetido a um processo de destilação, eliminando-se os seus constituintes voláteis e o álcool residual. A purificação do álcool é realizada por destilação, obtendo-se o álcool desidratado, que pode ser reutilizado.

Num estudo desenvolvido por Lapuerta et al.(2008), Testaram biodiesel metílico e biodiesel etílico, que foi concebido através de óleo de fritura usado. Foram testados num motor convencional de injeção a diesel, na forma pura e misturados com gasóleo (30% e 70% de biodiesel, em volume).

No estudo verificou-se que o álcool usado vai ter impacto significativo nas emissões de hidrocarbonetos e na composição de partículas. Neste caso quanto mais volátil for o álcool, maiores serão as emissões de hidrocarbonetos e maior será a fração orgânica volátil da matéria particulada.

A reação de transesterificação pode ser feita através de catalisadores ácidos ou básicos, sendo que estes podem ser heterogêneos ou homogêneos. No caso da catálise básica homogênea é preferível em processos industriais, pois a reação ocorre de maneira rápida quando é um catalisador alcalino do que quando é da mesma quantidade de catalisador ácido, obtém-se assim um maior rendimento além de apresentar menos problemas de corrosão dos equipamentos [ferrari et al2005].

Os catalisadores de KOH e NaOH são os mais eficientes [ferrari et al2005]. Dentro destes o NaOH é o mais barato, por outro lado é difícil decidir qual dos dois deverá ser utilizado [parente, 2003]. Apesar da transesterificação de óleo vegetal ser uma reação relativamente simples na presença de catalisadores alcalinos existe sempre o problema da produção de sabões, o que vai dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel. Por essa razão os catalisadores homogêneos requerem um maior número de etapas para produzir biodiesel, o que vai fazer com que sai mais caro e a produção de resíduos provenientes da purificação do produto e recuperação da glicerina [Vicente et al 2004].

Existem diversas metodologias de produção de biodiesel, desde as mais comuns usando a via química alcalina e/ou ácida, até às mais recentes usando biocatalizadores enzimáticos ou condições supercríticas [Oliveira, 2004]. Nas seções seguintes será feita uma breve descrição das mesmas.

#### 4.1. Transesterificação por catálise básica

A transesterificação por catálise básica é a mais utilizada para a produção de biodiesel, isto acontece por ter uma taxa de conversão elevada (98%). Existe assim dois passos neste mecanismo. No início forma-se metóxido de sódio através da reação de um álcool (metanol ou etanol) com uma base forte (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio). As condições mais comuns são uma temperatura de reação de 60°C e há pressão de 1atm durante cerca de 20 minutos. É necessário que ocorra uma boa formação de metóxido de sódio, porque vai reduzir significativamente a formação do sabão, que é o que resulta da reação secundária da saponificação. No segundo passo é onde vai ocorrer a transesterificação, onde o metóxido de sódio reage com os triglicerídeos. Neste passo as condições mais propícias para esta reação é com a temperatura entre os 80-90°C e uma pressão de 1.5atm.

A transesterificação alcalina, usando hidróxidos ou alcoóxidos, é aquela que mais usualmente utilizada na produção de biodiesel, uma vez que é, aproximadamente, 4000 vezes mais rápida do que a ácida, usando a mesma quantidade de catalisador (Fukuda *et al.*, 2001). A esta propriedade soma-se o facto de a catálise alcalina geralmente utilizar uma razão molar álcool: óleo de 6:1, enquanto que para uma catálise ácida, a razão pode alcançar os 30:1 [Oliveira, 2004]. Todavia, por vezes a transesterificação ácida, embora mais lenta, é mais vantajosa quando os óleos possuem elevados teores de ácidos gordos e água. Quando tal acontece, por vezes, faz-se uma catálise mista, na qual a catálise se inicia ácida, ocorrendo a esterificação dos ácidos gordos livres, levando à sua diminuição, podendo então seguir-se uma catálise alcalina, aumentando o rendimento em ésteres (Fukuda *et al.*, 2001). Considera-se que o valor máximo aceitável de ácidos gordos livres para uma catálise estritamente básica é de 3% m/m. Com percentagens mais elevadas iriam ocorrer muitas reações de saponificação, diminuindo a eficiência da conversão.

Os produtos resultantes são basicamente glicerina e biodiesel, que iram formar duas fases distintas. Como a glicerina é mais densa que o biodiesel, vai arrastar consigo a maior parte das impurezas existentes, como por exemplo sais, sabão, metóxido de sódio e metanol. Na fase de biodiesel ficarão as moléculas de triglicerídeos que não foram convertidas ou semi-convertidas tais como os monoglicerídeos e diglicerídeos, bem como a água.

#### 4.2. Transesterificação por catálise ácida

Quando a transesterificação é catalisada por um ácido, tanto a matéria-prima, o catalisador ácido e o álcool são adicionados simultaneamente, visto que o metanol não reage com o ácido. Normalmente a reação dá-se a uma temperatura de 60°C e com pressão atmosférica. A razão molar, geralmente empregue, de álcool: óleo é de 30:1, estando o limite de temperaturas entre os 55° e os 80oC. A fração de catalisador na mistura, geralmente, está compreendida entre os 0,5 a 1 % (m/m) (Branco *et al.*, 2007). A maior vantagem da transesterificação por ácido é que evita a formação de sabão, porque a produção de sabão diminui a quantidade de esteres e dificulta a separação entre glicerol e os esteres. Outra vantagem é permitir a reação por esterificação dos ácidos gordos livres presentes na fonte de

triglicerídeos. Ou seja assim este método apresenta excelentes resultados para óleos com grandes quantidades de ácidos gordos livres, porque esses ácidos também são convertidos em biodiesel. Por outro lado tem a desvantagem de ser uma reação bastante lenta o que faz com que seja pouco utilizada. Outro aspeto relevante é que a catálise ácida pode servir-se de óleos crus, reagindo diretamente com o álcool acidificado, em vez de óleo refinado, como na catálise básica, ou seja, permite que a extração e transesterificação possam ocorrer no mesmo processo, desempenhando o álcool, dois papéis: o de solvente extrator e de reagente da esterificação (Duarte *et al.*, 2006).

#### **4.3. Transesterificação utilizando condições supercríticas**

Através da catálise sob condições supercríticas é possível obter ésteres idênticos aos de uma catálise alcalina, com uma taxa de conversão maior, praticamente na ordem dos 100%, e num período de tempo muito mais curto, rondando os 4 minutos [Branco *et al.*, 2007]. Neste processo, a matéria-prima reage com o álcool a alta pressão (na ordem dos 45 MPa) e temperatura (na ordem dos 350°C), fazendo com que a mistura vaporize, proporcionando homogeneidade, fazendo com que hipoteticamente o solvente supercrítico assuma uma natureza hidrofílica, com baixa constante dielétrica. Deste modo, os triglicerídeos apolares podem ser bem solvatados pelo fluido supercrítico, formando um sistema unifásico álcool/óleo. A não utilização de catalisadores químicos torna mais fácil a separação dos produtos em relação à catálise química, além de ser aparentemente indiferente ao teor de água e ácidos gordos presentes. Porém, apresenta algumas desvantagens devido às altas temperaturas e pressões requeridas, além de grandes quantidades de metanol, rondando uma razão molar álcool: óleo de 42:1. Deste modo, actualmente, ainda é apenas uma tecnologia em estudo, não havendo grande competitividade económica [Branco *et al.*, 2007].

#### **4.4. Transesterificação utilizando catalisadores heterogéneos**

Considera-se que um catalisador é heterogéneo ou de contacto se o mesmo se apresentar numa fase diferente da dos reagentes [Ramos *et al.*, 2005]. Deste modo, pelo menos teoricamente, permite uma mais fácil separação do catalisador após o final da reação [http://www.ciagri.usp.br/~simpol/downloads/10%20ULF%20UNICAMP.pdf]. A utilização da catálise homogénea recorrendo aos hidróxidos tem sido a mais amplamente utilizada, contudo apresenta o problema da difícil separação do catalisador no final da reação e acarreta, ainda, alguns problemas de saponificação. Devido a este facto, os catalisadores heterogéneos têm vindo a ser estudados como uma alternativa para diminuir os custos, simplificar e reduzir impactos no processo de separação, pois podem ser mantidos num leito fixo ou quando misturados com os reagentes podem ser separados dos produtos finais através de processos simples, como a filtração [http://www.ciagri.usp.br/~simpol/downloads/10%20ULF%20UNICAMP.pdf]. Contudo, o uso destes catalisadores, na sua maioria metálicos, tais como catalisadores de óxido de cobalto, a título de exemplo, ainda se encontram em fase laboratorial e necessitam, portanto de serem

analisados nas suas várias vertentes, quer em termos de eficiência, quer de custo e impactes ambientais [Rocha *et al.*, 2006]. Destaca-se, todavia, que a principal desvantagem deste tipo de catalisadores, em relação à catálise alcalina, é que requerem, à partida, um maior tempo de reação e temperaturas mais elevadas [<http://www.ciagri.usp.br/~simpol/downloads/10%20ULF%20UNICAMP.pdf>].

#### **4.5. Transesterificação enzimática**

Tal como o nome indica a transesterificação enzimática utiliza enzimas como catalisadores da reação. Enzimas são compostos orgânicos, geralmente de natureza proteica, que devido a serem sintetizados por seres vivos, são altamente versáteis na catálise de vários tipos de reações, que ocorrem, normalmente, sob condições suaves, à temperatura ambiente e a pH próximo da neutralidade. Cada enzima catalisa, geralmente, uma única reação química ou um conjunto muito restrito de reações intimamente relacionadas, pelo que a formação de produtos secundários residuais raramente ocorre. A especificidade para com o substrato é muita elevada, sendo por vezes absoluta [Campos, 1998]. Todavia, a atividade enzimática é, geralmente, muito sensível às condições reacionais, podendo conduzir à sua inativação. Fatores como a temperatura e o pH são extremamente relevantes, havendo deste modo valores ótimos e limites de tolerância, que influenciam a sua atividade. Alterações significativas de temperatura e/ou pH podem conduzir à inativação por alteração da conformação enzimática (desnaturação), que como proteína é sensível a estes fatores [Campos, 1998]. Tal como ocorre para a maioria das reações químicas, a velocidade das reações com enzimas aumenta, geralmente, com a temperatura, dentro de um certo limite na qual elas são estáveis e mantêm a sua atividade. O termo desnaturação é dependente da quantidade de água associada com a proteína [Turner *et al.*, 2002]. A concentração de substrato é igualmente um fator importante a ter em conta nas reações enzimáticas, pois com um aumento dessa mesma concentração a velocidade reacional aumenta até se atingir um máximo devido à saturação, mantendo-se, a partir de então, estável [Campos, 1998].

#### **5. Combustão de óleos e gorduras**

O uso de Óleos vegetais como combustível não é novidade. O inventor do motor a diesel Rudolf Diesel apresentou um motor abastecido com óleo de amendoim em uma exposição em paris em 1900.

Apesar de o uso direto de óleos vegetais como combustível ter vantagens é considerado problemático. Uma das razões é a sua alta viscosidade que é aproximadamente 17 vezes maior que o óleo diesel tradicional. Outra é a baixa volatilidade. Na utilização existe as desvantagens da combustão incompleta, de formação de depósitos de carbono nos sistemas de injeção, obstrução nos filtros de óleo, diminuição da eficiência de lubrificação, comprometimento da durabilidade do motor e formação de acroleína pela decomposição térmica do glicerol. Existe



muitas técnicas que permitem reduzir a viscosidade do óleo vegetal, as quais são descritas a seguir.

### **5.1. Modificações de motores convencionais**

Motores diesel tradicionais devem ser modificados para aquecer o óleo antes de alcançar o injetor de combustível para trabalhar com óleo vegetal puro. Modificado, qualquer motor diesel pode funcionar com óleo vegetal. Sem modificação, o óleo deve ser convertido primeiro em biodiesel.

Existe empresa que vendem e modificam motores convencionais a diesel para funcionarem a bio-óleo. É o caso da biocar que vende kits para automóveis ligeiros e pesados [<http://biocar.com.sapo.pt/index1.html>]. Existem vários kit's cujos componentes consistem em sistemas de aquecimento do óleo vegetal, de purga automática, de comutação do combustível e de comando e controlo. É bastante parecido com os sistemas de GPL para os carros a gasolina. Há kits, de 1 ou 2 depósitos, os mais simples desde 300 € até os mais sofisticados de 1.600 €. Estes kits podem funcionar com óleos usados, mas tem de se ter muito cuidado e fazer um tratamento antes de colocá-lo no depósito. O óleo vegetal recolhido nos restaurantes contém, além das partículas grossas, água, sal, detergentes, etc. existem processos de lavagem deste óleo vegetal e é preciso sempre fazer uma filtração suficiente (até 1 micron) para não causar problemas no automóvel.

### **5.2. Microemulsão**

As microemulsões de óleos vegetais são normalmente preparadas com álcoois (tais como metanol e etanol) e um surfatante. Pode-se também produzir essas dispersões de óleos vegetais com óleo diesel mineral, álcoois e surfatantes. As microemulsões são boas para solucionar os problemas associados à alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais. Apesar das microemulsões apresentarem boas características, verificou-se a longo prazo a deposição de carbono no motor, a combustão incompleta e aumento da viscosidade.

As microemulsões foram propostas para solucionar os problemas associados à alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais. Assim, a diminuição da viscosidade dos óleos é conseguida à custa da adição de solventes aos óleos vegetais. Contudo, apesar das microemulsões apresentarem boas características no que diz respeito aos padrões de atomização\*, verificou-se que em longo prazo provocam a deposição de carbono no motor, a combustão incompleta e o aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes [P.M.G. Felizardo; Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura, Relatório de estágio, Instituto Superior Técnico, Lisboa (2003)].

## **6. Hidrogenação (HVO) catalítica de óleos e gorduras**

A hidrogenação é feita de uma forma muito igual ao de pirólise, a única diferença reside na atmosfera de reação, que em vez de ser de N<sub>2</sub> é de H<sub>2</sub>. A conversão termoquímica vai fazer

com que haja quebra de ligações saturadas das moléculas, aumentando a quantidade de ligações insaturadas, aumenta igualmente o processo de “cracking”. Numa atmosfera rica em H<sub>2</sub> vai dar origem a hidrocarbonetos com menor números de carbono e menor quantidade de O<sub>2</sub> na sua estrutura, em comparação com a pirólise. Normalmente, este processo é utilizado para converter óleos vegetais em combustíveis líquidos, e também para remover o O<sub>2</sub> do bio óleo no caso da pirólise.

Na hidrogenação a temperatura de reação pode variar entre 200°C e 400°C, e o tempo entre 6 e 120 minutos, com ou sem recurso a catalisadores, [pinto et al.]. Nestes estudos realizados o rendimento do bio óleo foi máximo há temperatura de 400°C e tempo de 120 minutos, tendo um rendimento de 92%, utilizando um catalisador. Ao aumentar-se o tempo de residência para 180 minutos conseguiu-se aumentar o valor para 97%, mas em contra partida aumentou-se a quantidade de compostos aromáticos, o que impossibilita o uso em motores de combustão.

Em outro estudo realizado, [Dias pinto et al.2013]. Os rendimentos de produtos líquidos variaram entre 75 e 90% (m/m), tendo-se obtido o maior rendimento na hidrogenação de 25% de óleo vegetal alimentar usado. Os rendimentos de produtos gasosos variaram entre 5 e 22% (m/m), tendo-se verificado o maior rendimento na pirólise de 100% de óleo vegetal alimentar usado. Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa, obtendo-se a maior concentração de hidrocarbonetos no ensaio de pirólise de 100% óleo de bagaço de azeitona.

## 7. Pirólise de óleos e gorduras

Basicamente a Pirólise é a conversão química derivada da utilização de energia térmica, na presença de azoto ou de um gás inerte. Nesta conversão as moléculas vão ser partidas em moléculas mais pequenas, como se pode observar na figura 7 onde é apresentada a decomposição térmica dos triglicerídeos

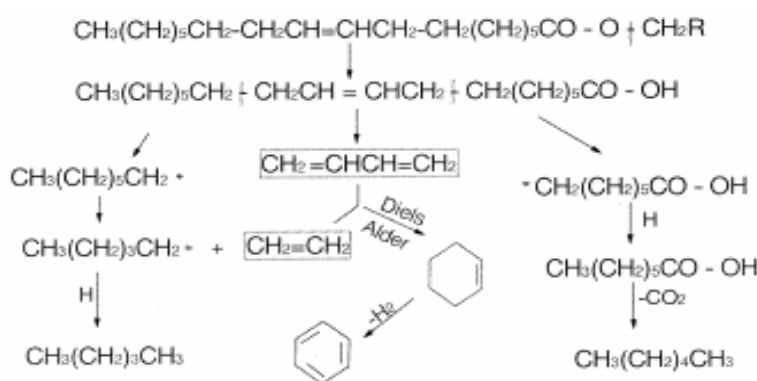


Figura 7 – Mecanismo de decomposição térmica (pirólise) dos triglicerídeos [SCHWAB ET AL., 1988]

Os produtos obtidos através da pirólise são parecidos aos produtos petrolíferos. Um dos problemas na pirólise é o problema de os equipamentos necessários serem dispendiosos. Na pirólise dos triglicerídeos é produzidas diferentes tipos de compostos, desde alcanos, alcenos, alcadienos, ácidos carbonílicos e aromáticos, isto vai depender da fonte do óleo vegetal decomposto. Os óleos vegetais pirolisados têm um valor baixo de viscosidade, um elevado número de cetano, pouca corrosão ao cobre e concentrações aceitáveis de enxofre e água, por outro lado os níveis de cinzas e resíduos de carbono são inaceitáveis [Sharma et al, 2008]. Outro problema é a energia utilizada na pirólise ser superior há produzida pela queima do biodiesel produzido, isto acontece devido às temperaturas necessárias serem elevadas [Camara dos deputados 2003].

## 8. Gasificação de óleos e gorduras

### 8.1. Definição de Gasificação

A gasificação é um processo de conversão térmica de materiais contendo carbono numa mistura gasosa combustível ou gás de síntese na presença de um agente oxidante em condições abaixo da estequiométrica, Ciferno (2002). Os principais compostos formados nesse processo são dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), Hidrogénio ( $\text{H}_2$ ), Nitrogénio ( $\text{N}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ). A conversão é realizada através da oxidação da biomassa à alta temperatura, geralmente entre  $500\text{-}1000^\circ\text{C}$  e uma pressão de até 33bar. Normalmente o agente oxidante utilizado é o ar, oxigénio puro ou vapor. Quando o oxidante é o ar tem um poder calorífico entre  $4\text{-}6 \text{ MJ/Nm}^3$ , e se o oxidante for  $\text{O}_2$  puro tem um gás com cerca de  $10\text{-}20 \text{ MJ/Nm}^3$ .

O processo de gasificação da biomassa ocorre nos equipamentos chamados gasificadores e resulta de diversas reações que ocorrem em diferentes etapas como está representado na figura 8.1.

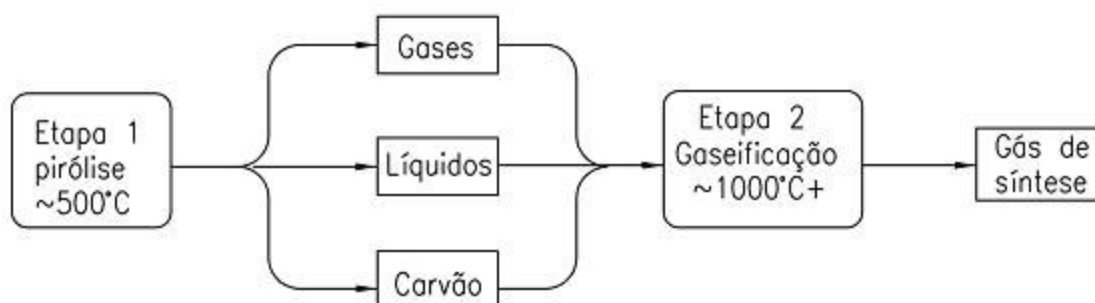


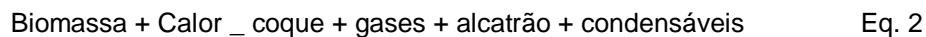
Figura 8.1 - Etapas da Gasificação

Nos gasificadores o gás passa por quatro zonas no interior do reator; secagem da biomassa, pirólise, combustão e redução. A Humidade da biomassa pode variar entre os 5 e os 25% e o processo de secagem ocorre normalmente à temperatura de  $100^\circ\text{C}$  na zona de secagem. A pirólise com já foi referido ocorre a degradação térmica da biomassa na ausência

de oxigénio. Esta é convertida em voláteis, alcatrão e sólidos (carvão) à temperatura de entre 280-450°C.

Na combustão, o carbono da biomassa reage com o oxigénio do ar produzindo dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e vapor. A temperatura na combustão pode variar de 700 a 2000°C. A redução é uma reação endotérmica que ocorre a temperatura de 800 a 1100°C. No processo de gasificação resulta de complexas reações sendo que estas ocorrem em diferentes regiões do gasificador ou em toda a parte simultaneamente. Estas são as equações das principais reações químicas de cada uma das etapas da gasificação.

#### I – Pirólise:



#### II – Oxidação do Carbono:



#### III – Gasificação:

Reações de Boudouard:



Reação gás-água:



Reação de formação de metano:



Reação de deslocamento da água

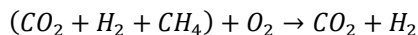


#### IV – Craqueamento ao alcatrão:



Eq. 10

V – Oxidação parcial dos produtos da pirólise:



Eq. 11

O calor pode ser fornecido à reação de uma forma direta ou indireta. Da forma direta o calor fornecido as reações de pirólise e gasificação ocorrem num mesmo reator. O agente oxidante é utilizado na combustão da biomassa como mostra a reação Eq 3. No geral o processo de gasificação de biomassa é caracterizado pelas equações químicas mostradas na figura 8.2.

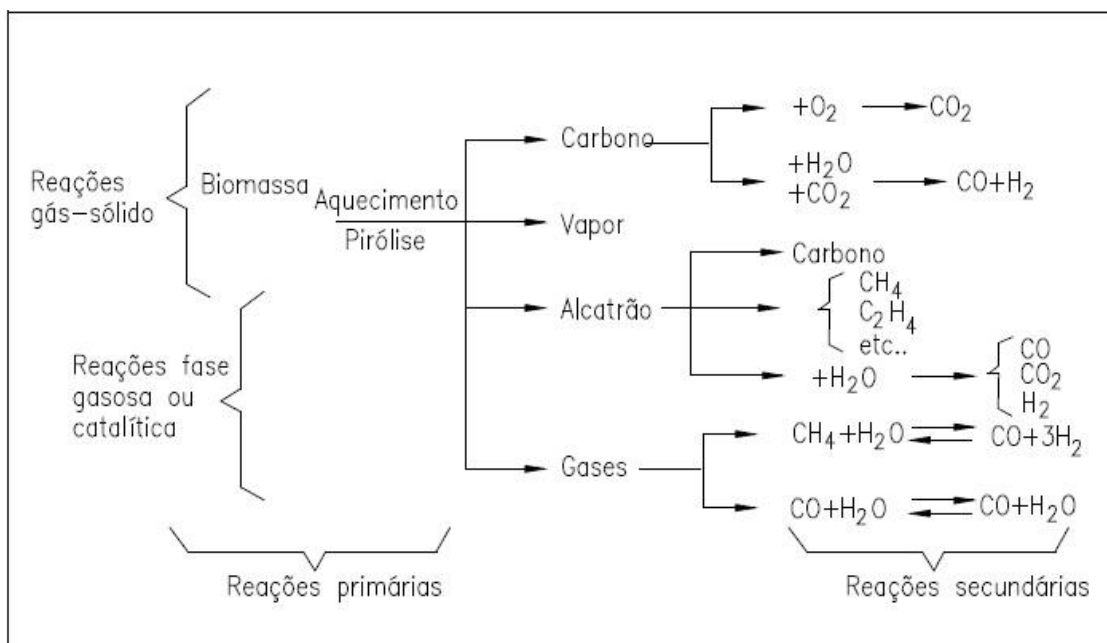


Figura 8.2- Reações químicas do processo de gasificação (WALDHEIM, 2005)

## 8.2. Tipos de gasificadores

Como já foi referido anteriormente os gasificadores é onde se realiza o processo de gasificação da biomassa, são classificados segundo a pressão, pode ser atmosféricos ou pressurizados, e podem ser também de leito fixo ou fluidizado. Os gasificadores de leito fixo dividem-se em corrente, contracorrente e fluxo cruzado. Os gasificadores de leito fluidizados dividem-se em borbulhante e circulante.

### 8.2.1. Gasificador de Leito Fixo

Este tipo de gasificador é tradicionalmente usado no processo de gasificação. Este processo apresenta a vantagem de utilizar uma tecnologia simples, mas existe uma limitação de

10-15 toneladas de biomassa seca por hora, devido às dimensões da planta, e normalmente a temperatura de operação é de 1000°C. Os gasificadores de leito fixo são classificados consoante a direcção do fluxo, pode ser corrente (“downdraft”) e contracorrente (“updraft”), ou fluxo cruzado (“cross-flow”). São sistemas simples e eficientes que trabalham com combustíveis de maior densidade e Tamanho (10-100 mm), o que faz com que seja ideal para gasificar madeira e carvão, embora também exista algumas experiências com unidades demonstrativas para casca de arroz e bagaço de cana.

### 8.2.2. Gasificador contracorrente (“Updraft”)

No gasificador contracorrente, a alimentação da biomassa é feita pelo topo e a alimentação do ar é feita pela parte inferior, e o gás é extraído na parte superior do gasificador como está representado na figura 8.2.2. A combustão é feita na parte do fundo do leito do gasificador, nessa zona é libertado CO<sub>2</sub> e água. Os gases quentes (1000°C) passam através da zona de redução na qual são reduzidos a H<sub>2</sub> e a CO e passam para 750°C.

Na zona de pirólise vai ocorrer formação de voláteis, que contêm alcatrão. O gás sai do gasificador com uma temperatura de aproximadamente 500°C, e o controlo da temperatura da gasificação é feita pela adição de ar, oxigénio ou vapor.

A desvantagem deste sistema é que o gás produzido é de baixa qualidade, tem um alto teor de alcatrão, o que limita a sua aplicação devido a necessidade de limpeza. Neste sistema não é recomendado o uso direto do gás em motores de combustão interna devido a elevada concentração de alcatrão e voláteis, por esta razão é melhor a sua utilização em fornalhas ou fornos.

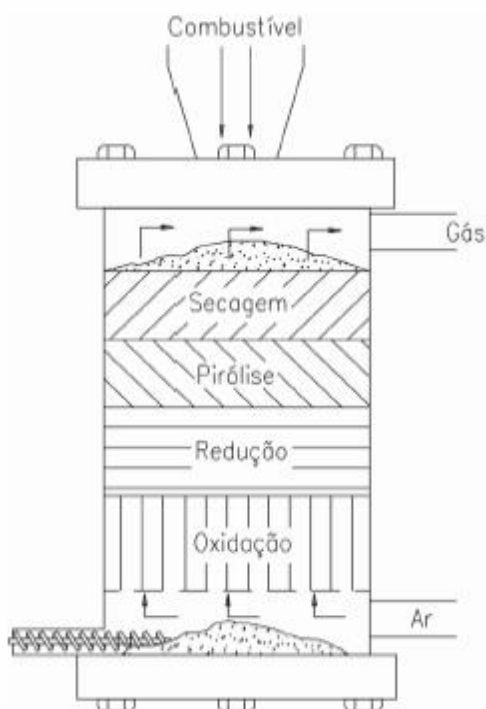


Figura 8.2.2 - Esquema de Gasificador contracorrente ("Updraft") (Olofsson, 2005)

### 8.2.3. Gasificador concorrente ("Downdraft")

No gasificador corrente a alimentação é feita pelo topo e o ar pode ser entrar no sistema pelo topo lateral, e a extração do gás é feito pelo fundo como está representado na figura 8.2.3. Os gases saem pelo equipamento apos passar pelas zonas quentes, onde o alcatrão que esta presente nos gases é submetido ao craqueamento. Neste tipo de gasificador a biomassa passa pela zona de secagem, pirólise, combustão e por último pela zona de redução onde acontece a formação do monóxido de carbono (CO) e o hidrogénio (H<sub>2</sub>) por meio da reação com carvão que é formado na zona de pirólise. Neste tipo de gasificador existe uma redução do diâmetro na região da combustão. Os injetores de ar são posicionados para garantir uma distribuição uniforme da temperatura para tornar o processo de craqueamento do alcatrão mais eficiente. A vantagem desse tipo de sistema é que 99% do alcatrão é decomposto dentro do gasificador, e para além disso tem baixo custo operacional. No entanto este sistema requer biomassa seca com baixo teor de humidade. O gás de saída está a elevada temperatura, cerca de 900-1000°C.

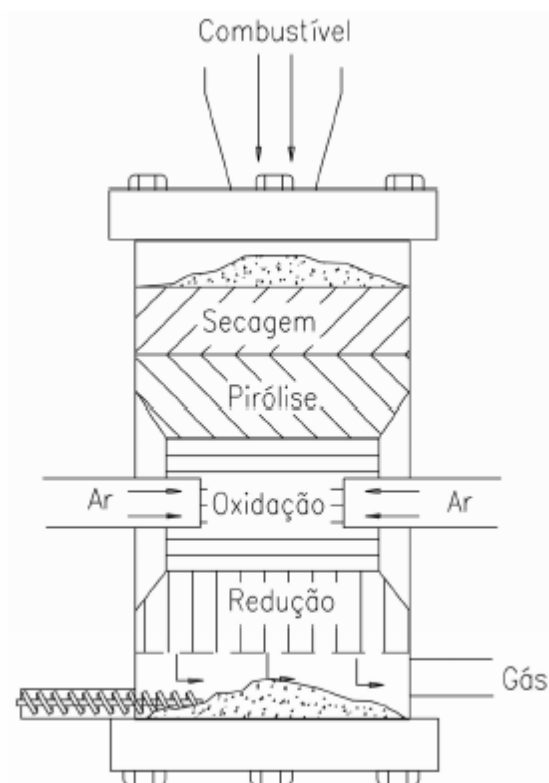


Figura 8.2.3- Esquema do gasificador concorrente ("Downdraft") (Olofsson, 2005)

### 8.2.4. Gasificador de Fluxo Cruzado ("Cross - Flow")

No gasificador de fluxo cruzado a alimentação é feita pelo topo do reator. A extração do gás é realizada pelo lado oposto da entrada de ar como mostra a figura 8.2.4 e a uma temperatura

entre os 800-900°C. Apesar desde sistema ser simples, o gás produzido é de pouca qualidade, porque tem um baixo poder calorífico e uma grande quantidade de voláteis.

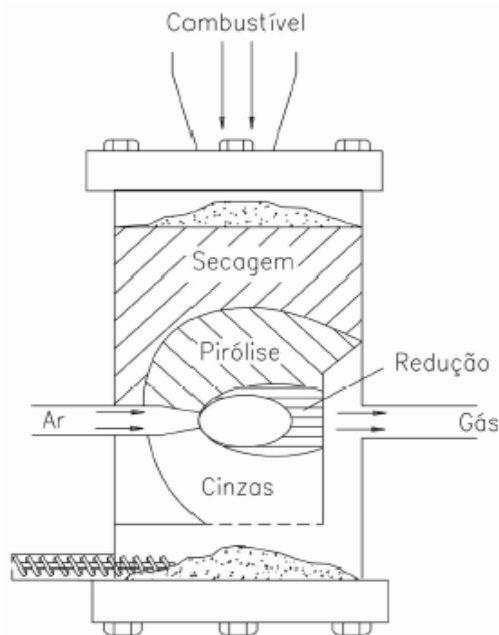


Figura 8.2.4- Esquema de gasificador do tipo Fluxo Cruzado ("Cross- Flow") (Olofsson, 2005)

### 8.2.5. Gasificação em duplo estágio

O processo de duplo estágio acontece como o próprio nome indica em duas etapas, a primeira a pirólise e depois a gasificação. Na primeira etapa, a biomassa é convertida em combustível líquido a baixa temperatura, e no segundo estágio o líquido formado na etapa da pirólise é gaseificado em elevadas temperaturas. O segundo estágio também serve para realizar o craqueamento do alcatrão presente no gás formado no primeiro estágio. Na figura 8.2.5.1 está representado esquematicamente o processo de gasificação em duplo estágio.

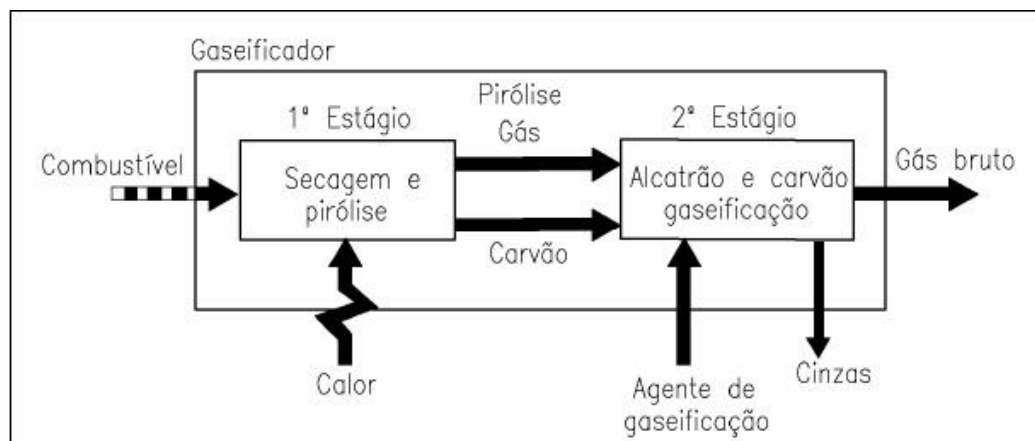


Figura 8.2.5.1 - Gasificação em duplo estágio



Num projeto gasificação desenvolvido por uma universidade da Dinamarca, era composto por uma unidade de pirólise que era aquecida externamente, um gasificador downdraft, um sistema de limpeza de gases e um motor de combustão interna. Na figura 8.2.5.2 está representado um esquema da configuração do processo de gasificação

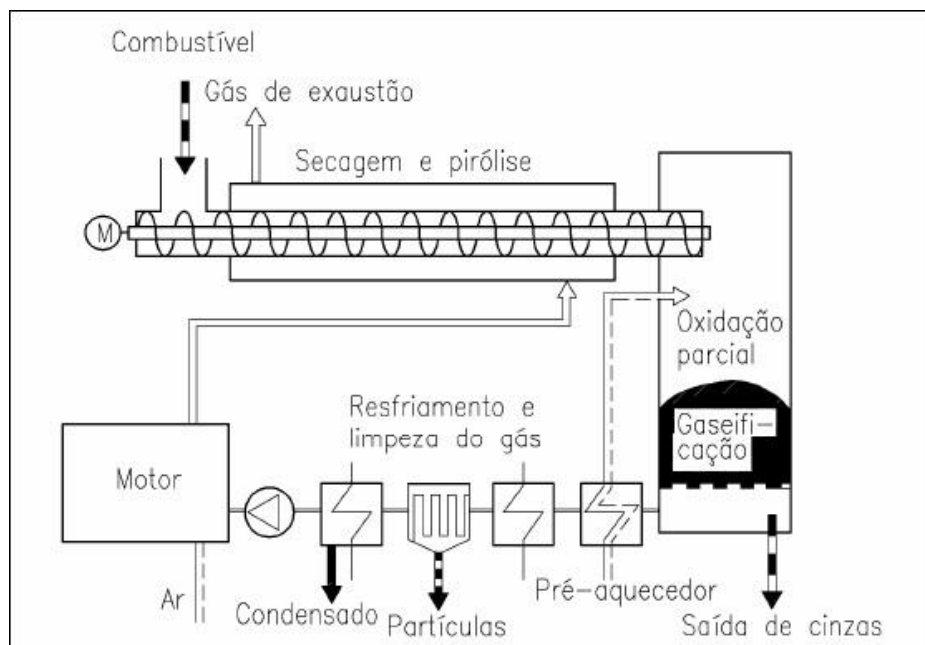


Figura 8.2.5.2 - Esquema de gasificação de duplo estágio

Este processo de gasificação de duplo estágio é dividido por várias etapas:

**Secagem e pirólise:** Esta etapa consiste no transporte da matéria onde existe um aquecimento externo, esse aquecimento é feito através dos gases de exaustão do motor. Nesta etapa os gases são produzidos a uma temperatura de 600°C e o tempo de residência pode variar de 15 a 30 minutos.

**Oxidação parcial:** Nessa etapa o carvão vegetal e os voláteis formados na etapa anterior entram numa câmara de oxidação a alta temperatura (1100-1300°C), e com a adição de ar pré-aquecido ocorrerá a decomposição do alcatrão.

**Gasificação:** Na gasificação o carvão vegetal é transformado num gás. O CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O produzidos na etapa anterior são utilizados como agente de gasificação.

**Arrefecimento e Limpeza do gás:** Nesta etapa após a remoção de partículas mais grossas através de um ciclone o gás é refrigerado em um permutador de calor a 100°C. Antes do gás ser resfriado, este passa por um processo de filtragem para remoção das partículas.

Existe outro tipo de gasificador de duplo estágio como está representado na Figura 8.2.5.1, que é constituído por quatro secções. A parte de cima é constituída por três partes: Uma peça cilíndrica por onde se dá a entrada do combustível, uma peça cónica e uma outra parte cilíndrica onde é armazenado o combustível. Perto da extremidade inferior da parte cilíndrica existe 4 tubos de 10mm de diâmetro distribuídos ao longo da superfície do primeiro estágio. A segunda secção consiste em um cilindro de aço de 550 mm de altura com quatro tubos de 10 mm de diâmetro e está preenchido por tubos.

Na terceira secção do gasificador tem uma grelha localizada a 260 mm abaixo da parte superior. A secção seguinte é um género de reservatório para as cinzas formadas na terceira parte do gasificador, é também nessa secção que o gás é extraído.

As partes que são cilíndricas no gasificador são feitas de metal com 250mm de diâmetro, a superfície interna é preenchida com uma camada de 50 mm de barro refratário. O ar é introduzido nos dois estágios do processo, este processo é controlado através de válvulas.

No gasificador estão montados dois pré-aquecedores de ar nos dois estágios do processo. A unidade de pré-aquecedor é composta por um tubo de ferro galvanizado de três polegadas de diâmetro com três aquecedores elétricos, tem também uma camada de lã para reduzir as perdas de calor. Os pré-aquecedores estão representados na figura 8.2.5.3.

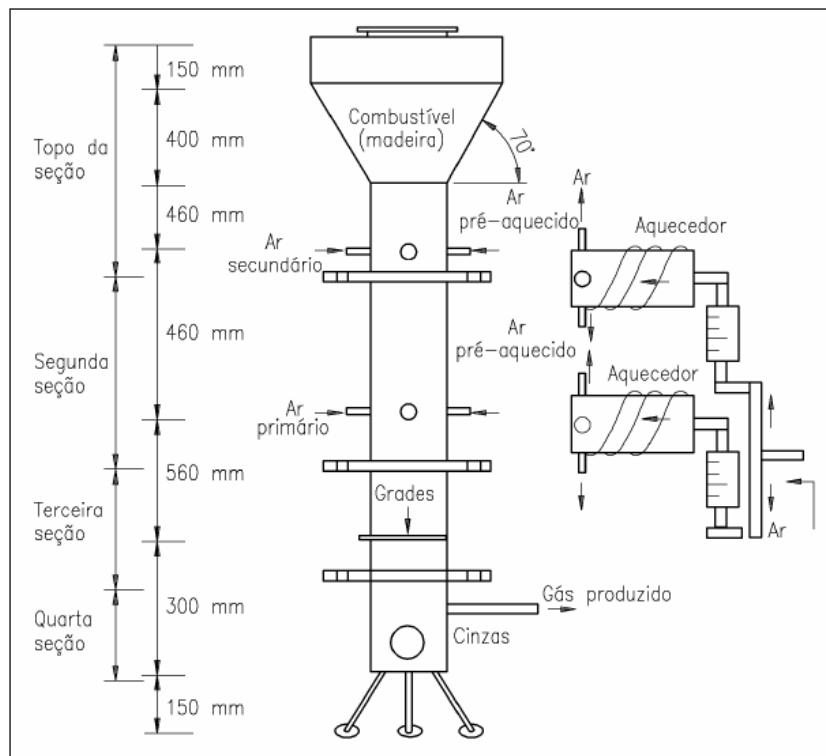


Figura 8.2.5.3 - Esquema de um gasificador de duplo estágio (Bhattacharya)

Este processo apresenta uma alta eficiência, produzindo um gás com baixo teor de alcatrão.

Testes foram feitos pela NEST / UNIFEI este tipo de gasificador de duplo estágio e foi quantificado a concentração de alcatrão, partículas e composição do gás como está representado na tabela 8.2.5.

Amostragem	Composição do gás	Tempo de amostragem						
		início	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	95 min
amostragem 01 Estágio Simples	CO	15.6	13.3	16.6	18.6	18.4	-	-
	CH <sub>4</sub>	3	3.5	2.1	1.2	1.3	-	-
	H <sub>2</sub>	10.88	10.84	14.36	15.31	15.45	-	-
amostragem 02 Duplo estágio	CO	22.6	21.6	19.1	21.9	22.7	21.3	21
	CH <sub>4</sub>	0.9	0.2	1.8	0.9	0.7	0.6	0.4
	H <sub>2</sub>	13.66	8.9	14.46	13.96	14.01	12.87	10.95
amostragem 03 Duplo estágio	CO	18.6	18.3	19.6	19.2	19	17.3	16.6
	CH <sub>4</sub>	1.4	1.4	1.3	1.2	1	0.9	1.4

*Tabela 8.2.5 - Composição do gás gerado no gasificador de duplo estágio da Termoquip*

O gás obtido no gasificador apresentou baixa concentração de alcatrão em particular quando em operação o duplo estágio. Os valores da concentração de alcatrão para estágio simples e duplo estágio são, 1434 mg/Nm<sup>3</sup> e 138,4 mg/Nm<sup>3</sup>. Nas figuras 8.2.5.4 e 8.2.5.5 estão as fotos do gasificador de duplo estágio.



Figura 8.2.5.4 - Gasificador de Duplo estágio da Termoquip



Figura 8.2.5.5 - Testes de análise de alcatrão no gás produzido no gasificador de Duplo estágio da Termoquip

### **8.2.6. Gasificador de Leito Fluidizado**

Este tipo de gasificador é utilizado na gasificação de carvão mineral e tem a vantagem de fornecer uma distribuição uniforme da temperatura fazendo com que o processo seja eficiente. Este sistema possibilita também um bom contacto entre sólidos e gás e uma boa circulação das partículas de biomassa, McKendry (2002). Este tipo de gasificador utiliza um leito de areia inferior a 1mm, o que vai intensificar a troca de calor entre as partículas, aumentando a eficiência do processo. O gasificador permite com diversos tipos de combustíveis sólidos e é um sistema com uma grande capacidade de produção. Este tipo de gasificadores podem ser classificados de leito fluidizado borbulha e em leito fluidizado circulante.

### **8.2.7. Gasificador de Leito Fluidizado Borbulhante**

Este tipo de gasificador (Figura 8.2.7) contém um vaso com um distribuidor no fundo onde o ar é introduzido á uma velocidade de 2 a 3 m/s. A velocidade vai influenciar a troca de calor entre as partículas da biomassa.

Sobre a placa distribuidora está o leito onde a biomassa é introduzida no sistema. A temperatura é mantida entre 700°C e os 900°C através da relação ar/combustível. Quando a biomassa é pirolisada no leito é formado voláteis e compostos gasosos de alto peso molecular que são craqueados quando entram em contacto com o material inerte do leito. No topo do reator é extraído o gás onde geralmente se tem um ciclone para separar a areia e as cinzas contidas no gás. Neste tipo de sistema existe um bom contacto entre as partículas da biomassa e boa transferência de calor.

### **8.2.8. Gasificador de Leito Fluidizado Circulante**

Neste processo de gasificação as partículas são arrastadas pelo agente de fluidização dentro do reator e são enviadas de volta ao leito. Estes gasificadores possuem uma maior conversão de carbono devido ao maior tempo de residência. O gasificador de leito fluidizado circulante é apresentado na figura 8.2.8.

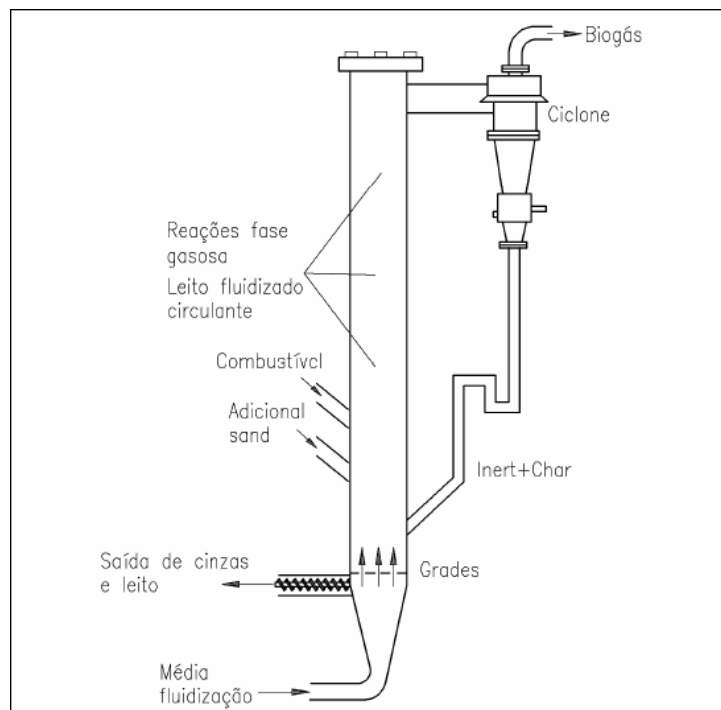


Figura 8.2.7 - Esquema de gasificador de leito fluidizado borbulhante (Olofsson, 2005)

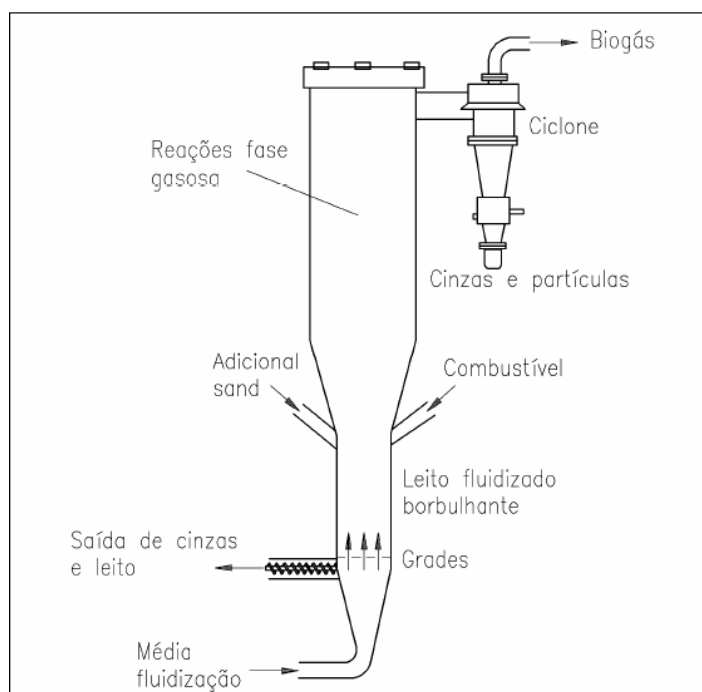


Figura 8.2.8 - Esquema de gasificador de leito fluidizado circulante (Olofsson, 2005)

### 8.3. Comparação entre os diferentes tipos de gasificadores

Os gasificadores de leito fixo têm como característica uma ampla distribuição da temperatura, Warnecke (2000). Uma das grandes vantagens deste tipo de gasificador é ter uma eficiência de conversão de carbono em gás alta e uma baixa produção de cinzas, para além disso ainda consegue produzir um gás com baixo teor de alcatrão. Os gasificadores de leito fluidizado devido a terem uma temperatura uniforme conseguem ter uma boa transferência de calor entre o gás e o sólido. Normalmente, este tipo de gasificadores são usados para plantas com uma grande capacidade quando comparados com outros tipos de gasificadores, por exemplo os de leito fixo. A grande desvantagem é os gases produzidos contêm uma grande concentração de matéria devido ao processo de fluidização ocorrer no interior do gasificador. Na tabela 8.3 mostra os várias condições de operação dos vários tipos de gasificadores.

Tipo de Gaseificador	Contracorrente	Concorrente	Fluxo cruzado	Fluidizado borbulhante	Fluidizado circulante
Tipo de combustível	madeira	madeira	madeira	madeira	madeira
Alimentação de biomassa (ton/d) base seca	<10	<15	<1	5-180	10-110
Poder calorífico (MJ/Nm <sup>3</sup> )	4 a 5 (ar)	5 (ar)	-	4,5 a 7,9(ar), 4 a 6 (ar e vapor) e 5.5-13 (O <sub>2</sub> e vapor)	4 a 7 (ar)
Conteúdo de alcatrão(mg/Nm <sup>3</sup> )	35000mg/Nm <sup>3</sup>	500-1000	-	13500	baixo
Agente gaseificador	Ar, oxigênio ou vapor	Ar, em alguns casos pode-se usar vapor	ar	ar, oxigênio, vapor	ar, oxigênio, vapor
Pressão (bar)	atmosférica	atmosférica	atmosférica	1 a 35	1 a 19
Temperatura (°C)	300-1000	300-1000	300-1000	650-950	800-1000

Tabela 8.3 -.Condições operacionais dos gasificadores (Olofsson, 2005)

### 8.4. Aplicação do gás gasificado

O gás produzido a partir de gasificação de biomassa pode ser utilizado para diversas finalidades, tais como: queima em queimadores de caldeiras para geração de energia através de vapor, a queima em sacadores para secar peças cerâmicas, queima em câmaras de combustão de motores de combustão interna (Diesel), turbinas a gás e células de combustível.

Para além das formas mencionadas acima, também existe a ORC (organic rankine cycle) que consiste numa alternativa para a geração combinada de calor e potência, o que é indicado para queima de biomassa em escala reduzida. A tecnologia SBTG converte biomassa em calor e potência com uma eficiência média de pequenos gasificadores e com reduzidos gastos de O&M.

Este sistema é composto por dois componentes, o aquecedor de óleo e o turbogerador. A utilização de óleo e o turbogerador. Ao utilizar o óleo como fluido de transferência de calor permite alcançar a temperatura necessária, evitando o uso do sistema mais complexo à base de água. Outra tecnologia que existe atualmente para aproveitar a energia da biomassa é a queima indireta em microturbinas a gás. Este sistema consiste numa combustor a alta temperatura, a combinação entre o permutador de calor de alta temperatura e um turbogerador. O ar que foi aquecido e pressurizado é expandido para dentro da turbina, fazendo com que seja convertido por sua vez em energia mecânica e posteriormente graças a um gerador elétrico é convertido em energia elétrica. Este sistema pode ser usado com uma grande variedade de biomassas e combustíveis sólidos, entre eles resíduos sólidos urbanos.

## 9. Aplicações á escala académica

Existe vários projetos académicos que estão a ser realizados em parceria com varias indústria por todo o país e mundo.

### 9.1. BioEtanol

A Universidade do Algarve (UALg) apresentou o projeto «**Alfaetílico – Bionergia de segunda geração**». Que foi Financiado pelo Programa QREN/PO Algarve 21, em consórcio entre a UALg e indústrias de transformação de alfarroba do Algarve. Este projeto tem como objetivo produzir através da tecnologia de fermentação, bioetanol de segunda geração a partir dos resíduos de polpa de alfarroba [<http://biotecnologiaportugal.wordpress.com/category/biodiesel/>]. No Laboratório de Engenharia e Biotecnologia Ambiental/CIMA-UALg foram realizados ensaios em fermentadores agitados mecanicamente e na estação-piloto de fermentação disponíveis, onde se operacionalizou e monitorizou com êxito o processo de produção de bioetanol em diversos sistemas de produção, já na perspectiva de produção semi-industrial [<http://biotecnologiaportugal.wordpress.com/category/biodiesel/>]. A fermentação alcoólica é realizada por uma estirpe autóctone da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, isolada pela equipa de investigação. Apresenta condições únicas de tolerância à toxicidade do álcool e ao elevado teor em açúcares utilizados na fermentação, o que permitiu atingir rendimentos etanólicos próximos do máximo teórico (0,51 g/g) a partir do resíduo de alfarroba. A polpa de alfarroba revelou ser uma matéria-prima excelente e de baixo custo para a produção de bioetanol com potencial tecnológico e económico para uma **bio-refinaria**. Foi possível desenvolver tecnologia para a obtenção de valores de produtividade e teores de bioetanol competitivos durante o processo de produção do álcool [<http://biotecnologiaportugal.wordpress.com/category/biodiesel/>].

A transferência de tecnologia desenvolvida no Alfaetílico permite simplificar, otimizar e viabilizar economicamente o processo fermentativo. Outro aspeto crucial é a inovação no campo do *input* energético necessário à implementação da bio-refinaria, sistema integrado de produção



com aproveitamento e valorização dos subprodutos  
[<http://biotecnologiaportugal.wordpress.com/category/biodiesel/>].

## 9.2. Biodiesel

Na FCT foi realizado um trabalho recentemente para a produção de biocombustíveis líquidos através de pirólise seguido de hidrogenação. Neste trabalho pretendeu-se estudar o efeito das misturas de óleos vegetais e investigar se estas são favoráveis ou não, em cada uma das etapas, de forma a maximizar os rendimentos de ambas as frações de destilação e a minimizar os gastos associados a estes processos. Concluiu-se que na pirólise da mistura de bagaço de azeitona e óleo alimentar usado resultaram os rendimentos de produtos líquidos variaram entre 75 e 90% (m/m), tendo-se obtido o maior rendimento na hidrogenação de 25% de óleo vegetal alimentar usado. No caso dos produtos gasosos, obtiveram-se rendimentos maiores na etapa de pirólise dos óleos vegetais, em todos os ensaios realizados. Os rendimentos de produtos gasosos variaram entre 5 e 22% (m/m), tendo-se verificado o maior rendimento, na pirólise de 100% de óleo vegetal alimentar usado.

Na universidade de Aveiro foi desenvolvido biodiesel a partir de óleos vegetais extraídos de sementes do pinhão-manso e da noqueira de Iguapé, árvores nativas de Timor, que estão presentes em grande escala por todo o país  
[[http://www.energiasrenovaveis.com/DetalheNoticias.asp?ID\\_conteudo=807&ID\\_area=23](http://www.energiasrenovaveis.com/DetalheNoticias.asp?ID_conteudo=807&ID_area=23)]. Este método desenvolvido poderá ser utilizado em Timor para produzir energia.

## 9.3. BB-Diesel

A BB-DIESEL é uma empresa inovadora de fabrico de equipamentos para produção de biodiesel e tratamento de óleos [<http://www.bb-diesel.com/indexpor.htm#>]. Normalmente, este tipo de equipamentos são utilizados por instituições e universidades, mas poderão ser vendidos para fim domésticos. Além dos serviços de venda têm também serviços de automação de plantas para produção de biodiesel, refinação de óleo e produção de algas. Os produtos vão desde reatores para diesel como mostra a figura 9.3.1.



Figura 9.3.1 – Reator de biodiesel

Os neutralizadores de óleo, são ideais para óleos de cozinha usados uma vez que esta matéria-prima apresenta valores de teores de ácidos gordos livres entre 2% e 5%, Figura 9.3.2.



Figura 9.3.2 – Neutralizador de óleo

Têm também equipamentos para lavagem do biodiesel, para eliminar todas as impurezas resultantes do processo de transesterificação, figura 9.3.3.



Figura 9.3.3 – Lavagem do biodiesel

Possuem também pré-misturadores de metóxido, que aumenta a segurança que diminui os riscos associados ao transporte do metanol e do catalisador, figura 9.3.4.



Figura 9.3.4 – Pré-misturador de metóxido

Recuperadores de metanol que extraem todo o metanol em excesso da mistura de glicerina e biodiesel, figura 9.3.5.



Figura 9.3.5 – Recuperador de metanol

Possuem também centrifugas que são ideais para a separação da glicerina e para lavagem de biodiesel com água, figura 9.3.6.



Figura 9.3.6 - Centrifuga

Para além destes equipamentos todos possuem fábricas completas de produção de biodiesel que garantem um produto final de acordo com as normas europeias EN 14214, figura 9.3.7.



Figura 9.3.7 – Fábrica completa

## 10. Aplicações comerciais à escala industrial

### 10.1. Nesteoil

Hoje em dia existem muitas empresas há escala industrial que comercializam todo o tipo de produtos produzidos com estas técnicas descritas neste trabalho. Como exemplo, temos a **Nesteoil**, é uma empresa de produção de combustíveis para automóveis, aviões e óleos lubrificantes com baixas emissões. Produtos tais como o diesel, são provenientes de óleos usados. Outros produtos são criados a partir de óleo de palma, resíduos provenientes de indústrias animais, óleo de soja, entre outros. A quantidade de resíduos aproveitados para conversão em combustíveis tem vindo a aumentar exponencialmente [<http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1,41,535,547,17555>], como mostra o Figura 10.1.

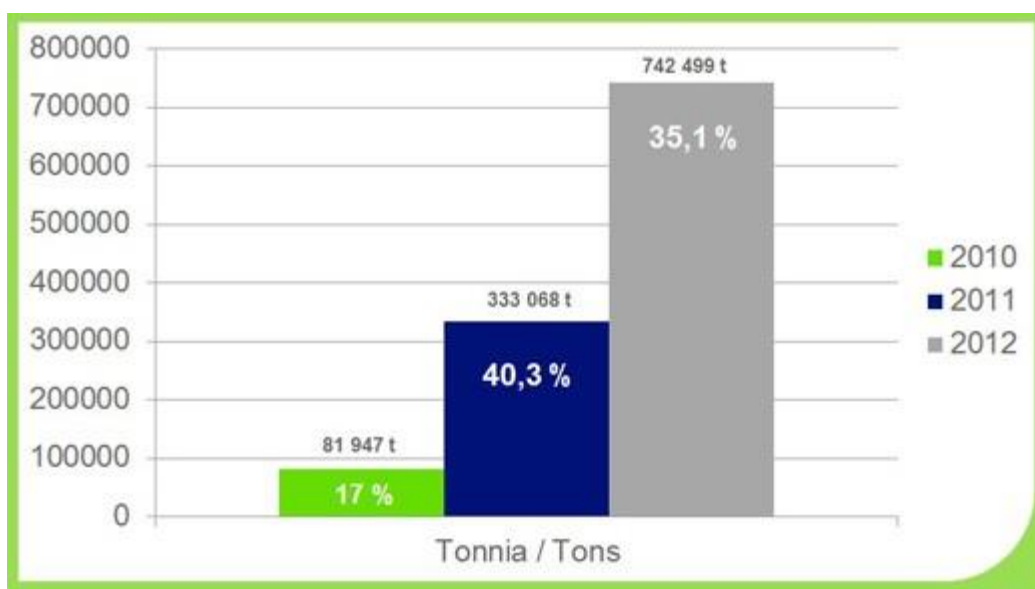


Figura 10.1 – resíduos utilizados na refinaria

### 10.2. Enerfuel da Galp energia

Em 2013 a Galp inaugurou em Sines Portugal uma fábrica para produzir biodiesel a partir de resíduos de óleos usados ou gorduras animais, como mostra a figura 10.2. Estes resíduos são provenientes da indústria animal esta central tem a capacidade de produzir 27 mil de toneladas de biodiesel por ano [<http://www.galpenergia.com/PT/media/Noticias/Paginas/GalpEnergiainauguraprimeirafabricadeprodu%C3%A7aodebiocombustivelcomorigememgordurasanimaisdoPais.aspx>].



Figura 10.2 - Nova fábrica está instalada na refinaria da Galp em Sines

### 10.3. IBEROL

A IBEROL tem uma fábrica de biodiesel situada em Alhandra, concelho de vila franca de xira. Foi construída em 2006, e tem uma capacidade de produção de 125000 toneladas por ano. Ao longo da última década, a empresa tem realizado avultados investimentos nas suas instalações industriais situadas em Alhandra, no concelho de Vila Franca de Xira, de modo a acompanhar quer o avanço tecnológico que se tem verificado nas indústrias onde actua, quer as necessidades dos mercados. O processo utilizado é de transesterificação com a utilização de um catalisador, como podemos ver na figura 10.3.

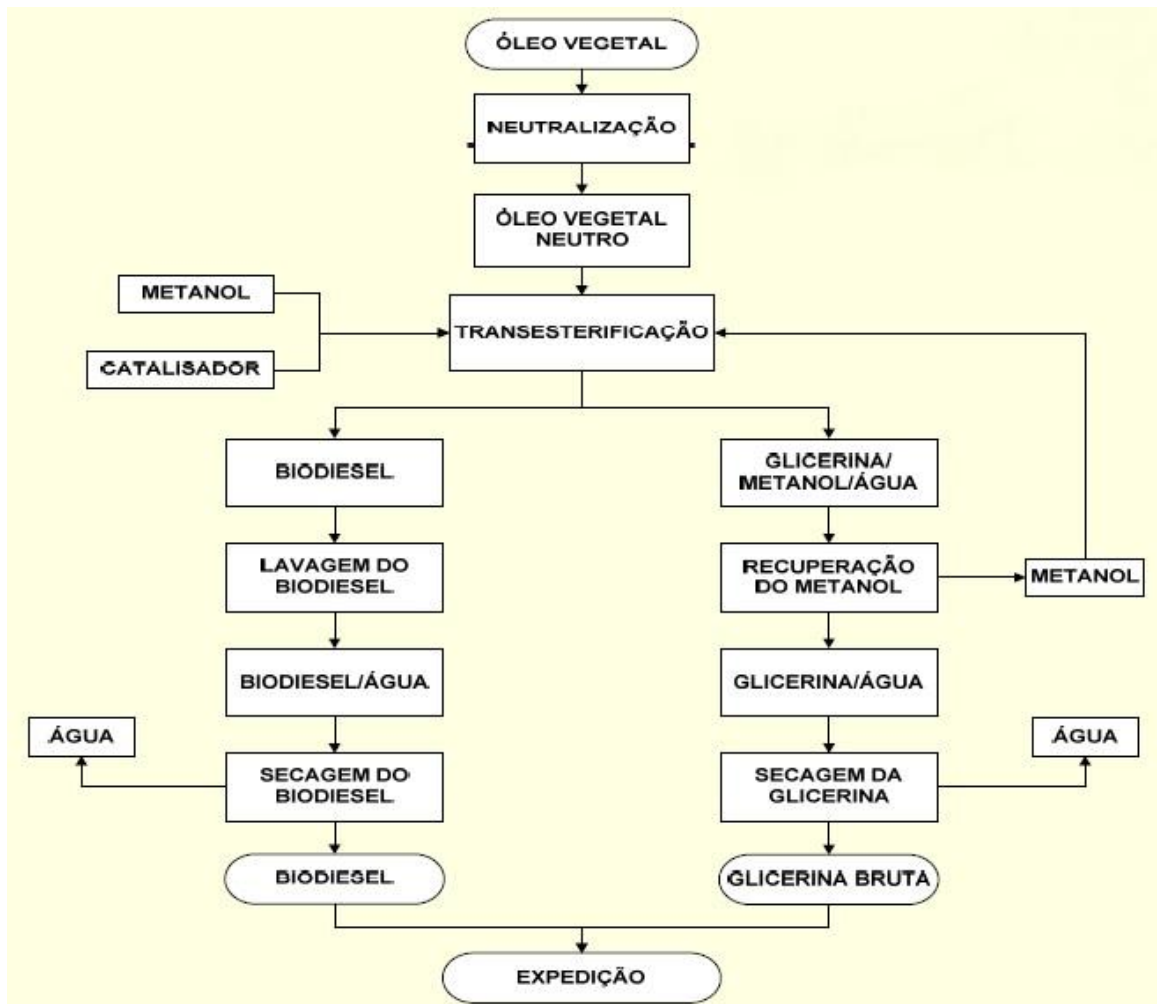


Figura 10.3 – Fluxo do processo da fábrica IBEROL

Atualmente, a IBEROL é uma sociedade detida a 100% por capitais nacionais, tendo por objeto social a produção e comercialização de biocombustíveis e seus subprodutos, bem como o aproveitamento industrial e comercialização de sementes oleaginosas e seus derivados. A IBEROL é líder no mercado nacional de biocombustíveis, ocupando igualmente uma posição relevante no mercado nacional de farinhas e bagaços para alimentação animal [\[http://www.iberol.com.pt/download\\_pdf/1.pdf\]](http://www.iberol.com.pt/download_pdf/1.pdf).

#### 10.4. Prioenergy

Prioenergy é uma empresa que comercializa biodiesel e outros produtos petrolíferos, desde gasolinas a gás [\[http://www.prioenergy.com/produtos-e-servicos/producao-de-biodiesel/\]](http://www.prioenergy.com/produtos-e-servicos/producao-de-biodiesel/). Possuem uma fábrica de biodiesel com capacidade de produção de 100000 toneladas por ano situada na Gafanha da Nazaré, como mostra a figura 10.4.





Figura 10.4 – Fabrica Prioenergy

## 11. Principais Conclusões

Podemos concluir que existe diversos processos e métodos para aproveitar os desperdícios que fazemos diariamente, tanto a nível doméstico como industrial, processos esses que vão dar lugar a produtos de valor acrescentado que utilizamos no dia-a-dia que normalmente vamos buscar aos combustíveis fósseis. Desta forma, podemos melhorar a nossa qualidade de vida e viver num mundo melhor, retirando o mínimo possível de recursos da natureza. Estes processos têm vindo a ser estudados por todo mundo e muito tem sido feito para aumentar a sua eficiência aproveitando ao máximo os resíduos, juntando vários processos e resíduos para obter um resultado melhor. Atualmente já existe muitas empresas que comercializam com sucesso estes produtos, mas apesar disso ainda há margem no mercado para criar mais pois ainda existe muitos resíduos que não são aproveitados e que podiam ser. Grande parte dos resíduos ainda vão parar a aterros apesar de ter vindo a diminuir ao longo dos anos. A nível dos óleos usados cada vez há mais aproveitamento destes resíduos, grande parte desse aproveitamento para produção industrial de sabão a nível nacional. Existe também muito aproveitamento desse óleo para produção de biodiesel, feito por empresas nacionais. A gasificação mostrou ser uma tecnologia com grande potencial de implementação, pois já se encontra em escalas de maior dimensão e com a utilização de um grande número de matérias-primas para produção de diferentes biocombustíveis avançados, criando uma diversificação das fontes energéticas para o setor dos transportes. Para alguns biocombustíveis, como o FT-diesel e o etanol, não são



precisas alterações significativas nas infra-estruturas e veículos existentes e embora outros biocombustíveis avançados demonstrassem uma exigência de alteração destas componentes, a sua implementação é possível com as ferramentas corretas de promoção e a formulação de políticas adequadas.

## 12. Bibliografia

**BAJAY, S.V., FERREIRA, A.L.** "A energia de biomassa no Brasil". In: ROSILLOCALLE, F.; BAJAY, S.V.; ROTHMAN, H. **Uso da Biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas, SP : Editora da UNICAMP, 2005. Cap. 2, p.71-120.

**BHATTACHARYA, S.C.; DUTTA, A.** "Two-stage gasification of wood with preheated air supply a promising techniques for producing gas of low tar content."

**Branco et al.**, 2007

**BRIDGWATER, A. V., 2003.** "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass". **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3, p. 87-102

**BRIDGWATER, A.V., 2004.** "Biomass fast pyrolysis". **THERMAL SCIENCE**: v. 8, n. 2, p. 21-49.

**BRIDGWATER, A.V., 2007,** "Biomass Pyrolysis - an overview prepared by Task 34" In: TUSTIN, J., **IEA Bioenergy Annual Report 2006**, [www.ieabioenergy.com](http://www.ieabioenergy.com).

**BRIDGWATER, A. V.;MEIER, D.;RADLEIN, D., 1999.** "An overview of fast pyrolysis of biomass". **Organic Geochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1479-1493

**BRIDGWATER, A. V.;PEACOCKE, G. V. C., 2000.** "Fast pyrolysis processes for biomass". **Renewable & sustainable energy reviews**, v. 4, n. 1, p. 1-73

**BRIDGWATER, T., 2006.** "Biomass for energy". **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755-1768.

**California Air Resources Board. (2009).** "*Proposed Regulation to Implement the Low Carbon Fuel Standard*" California Environmental Protection Agency, USA, 332 pp.

**Campos**, 1998

**Cragnell, J., Green, K., Holmberg, A., Karlsson, M. e Mönegård-Jakobsson, N. (2009).** "*Evaluation of processes for conversion of biomass-to-fuels using biochemical versus thermo-chemical processes*" Dept Chemical Engineering, Lund Institute of Technology, Sweden, 2009,

**CIFERNO, J. P.; MARANO, J. J. (2002),** "Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production." Departamento de Energia dos Estados Unidos e National Energy Technology Laboratory. Junho.

**Clark, J., Li, Q., Lilik, G., Reed, N. e Wang, C. (2007).** "*Novel Design of an Integrated Pulp Mill Biorefinery for the Production of Biofuels for Transportation*" EGEE 580

**CYTED** Ciencia y tecnologia para el desarrollo *Depuración de efluentes e incineradoras de residuos*. Red V. C. – catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental.

**CZERNIK, S.;BRIDGWATER, A. V., 2004.** "Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil". **Energy and Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590-598

**DANTAS, H., 2006,** "Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*)", Dissertação de Mestrado

**DANTAS, M., 2006,** "Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico do Biodiesel de Milho (*Zea mays* L.)", Dissertação de Mestrado

**E4Tech. (2009).** "Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes" NNFCC, 130 pp.

**FERRARI, R., OLIVEIRA, V., SCABIO, A., 2005,** "Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físicoquímica e consumo em gerador de Energia", Química Nova, Volume 28, Número 1, pág. 19 – 23

**Heikkinen, J.E.P., Virtanen, T., Huttunen, J.T., Elsakov, V. and Martikainen, P.J. (2004),** Carbon balance in East European tundra. *Global Biogeochemical Cycles*

**HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A., 2006.** "Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering". **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098

**LAPUERTA, M., HERREROS, J.M., LYONS, L.L., GARCÍA-CONTRERAS, R., BRICEÑO, Y., 2008,** "Effect of the alcohol type used in the production of waste cooking oil biodiesel on diesel performance and emissions", Fuel, Volume 87, Edições 15-16, Novembro 2008, pág. 3161-3169.

**MA, F., F., HANNA, M.A., 1999,** "Biodiesel production: a review", Bioresource Technology, Volume 70, Edição 1, Outubro 1999, pág. 1-15

**M. Lanzetta, C. Di Blasi and F. Buonanno,** "An Experimental Investigation of Heat-Transfer Limitations in the Flash Pyrolysis of Cellulose", Ind. Eng. Chem. Res., 36 (3), (1997)

**MCKENDRY, P. (2002),** "Energy production from biomass (part 3): gasification technologies." Bioresource Technology.

**Neto, Odene G., Pino, José C.,** Trabalhando a Química dos Sabões e Detergentes, Relatório de Atividade, Instituto de Química, Área de Educação Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

**OLOFSSON, I; NORDIN, A.; SÖDERLINDU, (2005).** "Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels", março.

**Oliveira, 2004**

**O. Onay e O. M. Kockar,** "Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed", Renewable Energy, 28 (2003),

**Parente, 2003;** Freitas *et al.*, 2007

**PARENTE, E. J. S., 2003,** "Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado", disponível em [www.tecbio.com.br](http://www.tecbio.com.br)

**Pereira, Alexandra, Produção de sabões líquidos com aroma e esfoliante a partir de Óleos usados da cantina da FEUP,** Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, Julho 2008.

**P.M.G. Felizardo;** Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura, Relatório de estágio, Instituto Superior Técnico, Lisboa (2003).

**Produção de biocombustíveis líquidos por pirólise seguida de hidrogenação de misturas de óleos vegetais num conceito de bio-refinaria, 2013**, Sofia dias pinto, FCT/UNL

**Ramos et al.**, 2005

**Rocha et al.**, 2006

**SHARMA, Y.C. SINGH, B., UPADHYAY, S.N.**, “ Advancements in development and characterization of biodiesel: a review”, 2008, Fuel, Volume 87, Edição 12, Setembro 2008, pág. 2355-2373

**Turner et al.**, 2002

**VICENTE, G., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J.**, 2004, “BIORESOUR. Technol.”, 92, pág. 297

**WALDHEIM, L. (2005)** “Overview of Gasification of Biomass.” *TPS Termiska Processer. Piracicaba*, São Paulo Setembro.

**Zhang et al.**, 2003

## Links

<http://www.sogilub.pt/>

<http://www.cm-penafiel.pt/VSD/Penafiel/vPT/Publica/AccaoMunicipal/Ambiente/Dados+Estatísticos/>

<http://sniamb.apambiente.pt/docs/REA/rea2012.pdf>

<http://biocar.com.sapo.pt/index1.html>  
<http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1,41,535,547,17555>

<http://www.galpenergia.com/PT/media/Noticias/Paginas/GalpEnergiainauguraprimeirafabricadeprodu%C3%A7%C3%A3odebiocombustivelcomorigememgordurasanimaisdoPais.aspx>

<http://biotecnologiaportugal.wordpress.com/category/biodiesel/>

<http://www.bb-diesel.com/indexpor.htm#>

<http://www.ciagri.usp.br/~simpol/downloads/10%20ULF%20UNICAMP.pdf>

[http://www.energiasrenovaveis.com/DetailheNoticias.asp?ID\\_conteudo=807&ID\\_area=23](http://www.energiasrenovaveis.com/DetailheNoticias.asp?ID_conteudo=807&ID_area=23)

[http://www.iberol.com.pt/download\\_pdf/1.pdf](http://www.iberol.com.pt/download_pdf/1.pdf)

<http://www.prioenergy.com/produtos-e-servicos/producao-de-biodiesel/>



